

Beiträge
zur
Photochemie
und
Photoelektrochemie
von $n\text{-TiO}_2$

Beate Amberg

Diss. München

1985

BEITRÄGE ZUR
PHOTOCHEMIE UND PHOTOELEKTROCHEMIE
VON $n\text{-TiO}_2$

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Beate Amberg

- München 7.11.1985 -

1. Berichterstatter: Professor Dr. H.-P. Boehm
2. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiss
- Tag der mündlichen Prüfung: 6.12.1985

Meinem Vater in dankbarer Erinnerung



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554004_0005

Ein Mensch sieht ein - und das ist wichtig
Nichts ist ganz falsch und nichts ganz richtig.

(Eugen Roth)

Die hier vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. H.-P. Boehm in der Zeit von März 1981 bis Februar 1985 durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H.-P. Boehm für die wissenschaftliche und persönliche Hilfe bei der Ausführung und Niederschrift dieser Arbeit, sowie für die finanzielle Unterstützung bedanken.

Weiterhin danke ich den Damen und Herren für die im Rahmen ihres F-Praktikums geleisteten Beiträge zu dieser Arbeit.

Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. H.-P. Boehm für die kollegiale Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Problemstellung	17
1.2. Elektrochemische Untersuchungen	17
1.2.1. Herstellung der Elektroden	17
1.2.2. Versuchsanordnung	18
1.3. Verwendete Materialien und Geräte	21
1.4. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	21
2. Versuche mit Platin-Elektroden	23
2.1. Strom-Potentialverhalten von Platin unter Stickstoff	23
2.2. Strom-Potentialverhalten von Platin unter Sauerstoff	25
3. H_2O -Photolyse an TiO_2	29
3.1. Versuche im System H_2O unter Stickstoff	30
3.1.1. Potentialmessungen bei neutralem pH	30
3.1.2. Strom-Potentialmessungen bei neutralem pH	31
3.1.3. Potentialmessungen im sauren Milieu	34
3.1.4. Strom-Potentialmessungen im sauren Milieu	35
3.1.5. Potentialmessungen im alkalischen Milieu	37
3.1.6. Strom-Potentialmessungen im alkalischen Milieu	38
3.1.7. pH-Abhängigkeit der Dunkelströme unter Stickstoff	42
3.2. Versuche im System H_2O unter Sauerstoff	44
3.2.1. Potentialmessungen bei neutralem pH	44
3.2.2. Strom-Potentialmessungen bei neutralem pH	45
3.2.3. Potentialmessungen im sauren Milieu	48
3.2.4. Strom-Potentialmessungen im sauren Milieu	49
3.2.5. Potentialmessungen im alkalischen Milieu	49
3.2.6. Potentialmessungen in wässriger NH_3 -Lösung unter Luft	51
3.2.7. Strom-Potentialmessungen im alkalischen Milieu	51
3.2.8. pH-Abhängigkeit der Potentiale und Ströme unter Sauerstoff	55
3.2.9. pH-Abhängigkeit der Potentiale unter Luft	57
3.3. Vergleich der Dunkel- und Photopotentiale einer TiO_2 -Elektrode unter Stickstoff, Luft und Sauerstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert	58
4. H_2O -Photolyse bei Anwesenheit von H_2O_2	60
4.1. Versuche in wässriger H_2O_2 -Lösung bei neutralem pH unter Stickstoff	60
4.1.1. Potentialmessungen	60
4.1.2. Strom-Potentialmessungen	61

	Seite
4.2. Versuche mit wässrigen H_2O_2 -Lösungen im sauren Milieu unter Stickstoff	66
4.3. Versuche mit wässriger H_2O_2 -Lösung im alkalischen Milieu unter Stickstoff	67
4.3.1. Potentialmessungen	67
4.3.2. Strom-Potentialmessungen	68
4.4. Versuche mit H_2O_2 -vorbehandeltem TiO_2 bei neutralem pH unter Stickstoff	71
4.5. Vergleich der Potentiale und Ströme im System H_2O_2 unter Stickstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert und der H_2O_2 -Konzentration	74
5. H_2O -Photolyse bei Anwesenheit von $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$	76
5.1. Untersuchungen in wässriger Na_2CO_3 -Lösung unter Stickstoff	76
5.1.1. Potentialmessungen	76
5.1.2. Strom-Potentialmessungen	78
5.2. Untersuchungen in Na_2CO_3 -Lösung bei alkalischem pH unter Stickstoff	82
5.2.1. Potentialmessungen	82
5.2.2. Strom-Potentialmessungen	83
5.3. Untersuchungen in Na_2CO_3 -Lösung bei alkalischem pH unter Sauerstoff	88
5.4. Vergleich der Messungen in Na_2CO_3 -Lösung unter Stickstoff und Sauerstoff	89
6. Versuche mit Carbonsäuren	91
6.1. Untersuchungen im System $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ unter Stickstoff	92
6.1.1. Potentialmessungen	92
6.1.2. Strom-Potentialmessungen	93
6.1.3. Vergleich der Ströme und Potentiale	97
6.2. Untersuchungen im System $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ unter Sauerstoff	100
6.2.1. Potentialmessungen	100
6.2.2. Strom-Potentialmessungen	100
6.2.3. pH-Abhängigkeit der Ströme und Potentiale	103
6.2.4. Vergleich der Potentiale einer TiO_2 -Elektrode unter Stickstoff und Sauerstoff im System HOAc/Ac^- in Abhängigkeit vom pH-Wert	104
6.3. Untersuchungen im System ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH unter Stickstoff	106
6.3.1. Potentialmessungen	106
6.3.2. Strom-Potentialmessungen	107
6.4. Vergleich der Systeme " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ", CH_3COOH , ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH unter Stickstoff	112

	Seite
6.5. Untersuchungen im System ClCH_2COOH unter Sauerstoff	113
6.5.1. Potentialmessungen	113
6.5.2. Strom-Potentialmessungen	113
7. pH-Abhängigkeit der Potentiale einer TiO_2 -Elektrode	116
7.1. pH-Abhängigkeit unter Stickstoff	116
7.2. pH-Abhängigkeit unter Sauerstoff	117
8. H_2O -Photolyse bei Anwesenheit von Phosphaten unter Stickstoff	119
8.1. Potentialmessungen	119
8.2. Strom-Potentialmessungen	121
8.3. Vergleich der Messungen bei Anwesenheit von Phosphaten	125
9. H_2O -Photolyse bei Anwesenheit von Nitrat	127
9.1. Untersuchungen in wässriger KNO_3 -Lösung unter Stickstoff	127
9.1.1. Potentialmessungen	127
9.1.2. Strom-Potentialmessungen	128
9.2. Untersuchungen in wässriger KNO_3 -Lösung unter Luft	130
10. H_2O -Photolyse bei Anwesenheit von Nitrit	132
10.1. Untersuchungen in wässriger NO_2^- -Lösung unter Stickstoff	132
10.1.1. Potentialmessungen	132
10.1.2. Strom-Potentialmessungen	135
10.1.3. Vergleich der Versuche unter Stickstoff	140
10.2. Untersuchungen in NO_2^- -Lösungen unter Sauerstoff und Luft	145
10.2.1. Potentialmessungen unter Sauerstoff	145
10.2.2. Strom-Potentialmessungen unter Sauerstoff	146
10.2.3. Potentialmessungen und Strom-Potentialmessungen unter Luft	147
11. Elektrochemisches Verhalten von TiO_2 unter Wasserstoffatmosphäre	150
11.1. Potentialmessungen	150
11.2. Strom-Potentialmessungen an TiO_2 unter Wasserstoff	152
12. H_2O -Photolyse bei Anwesenheit von Iodid und/oder Iod	156
12.1. Untersuchungen in wässriger I_3^- -Lösung	156
12.1.1. Versuche unter N_2 -Atmosphäre	156
12.1.2. Versuche unter O_2 -Atmosphäre	159
12.1.3. Strom-Potentialkurven bei hohen Iodkonzentrationen unter N_2 und O_2	163
12.2. Versuche in wässriger I^- -Lösung	164
12.2.1. Versuche unter N_2 -Atmosphäre	164

	Seite
12.2.2. Versuche unter O_2 -Atmosphäre	168
12.3. Untersuchungen in wässrigen I^-/I_3^- -Lösungen unter Sauerstoff	170
12.4. Untersuchungen an $\text{TiO}_2/(\text{I}^-/\text{I}_3^-)_{\text{ads}}$	173
12.4.1. Potentialmessungen	174
12.4.2. Strom-Potentialmessungen unter Stickstoff	175
12.4.3. Strom-Potentialmessungen unter Sauerstoff	176
12.5. Vergleich der Meßergebnisse	178
13. Versuche mit Silberionen	180
13.1. Potentialmessungen	181
13.2. Silberadsorption an TiO_2	187
13.2.1. Experimentelles	187
13.2.2. Ergebnisse	187
13.2.3. Reflexionsspektren	190
14. Versuche mit Kupferionen	193
14.1. Potentialmessungen	193
14.2. Strom-Potentialmessungen	197
14.3. Untersuchungen im System $\text{Cu}^{2+}/\text{ClCH}_2\text{COOH}$ unter Sauerstoff	203
15. Adsorptionen aus wässriger Lösung an TiO_2	208
15.1. Adsorption von ClCH_2COOH	208
15.1.1. Experimentelles	208
15.1.2. Ergebnisse	209
15.2. Adsorption von Fe^{2+} und Fe^{3+} an TiO_2	211
15.2.1. Experimentelles	211
15.2.2. Ergebnisse	212
15.3. Adsorption von CuSO_4	214
15.3.1. Experimentelles	214
15.3.2. Ergebnisse	214
15.4. Adsorption von Iodid, Iod und Trijodid an TiO_2	217
15.4.1. Experimentelles	217
15.4.2. Ergebnisse	217
16. Photochemische Untersuchungen an TiO_2-Suspensionen	219
16.1. Experimentelles	219
16.2. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH unter Stickstoff und Sauerstoff	221
16.3. Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH an TiO_2 unter Stickstoff und Sauerstoff	224

	Seite
16.4. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH in Methanol und Isopropanol	227
16.4.1. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH in Methanol oder Isopropanol an TiO_2	227
16.4.2. Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH in Methanol oder Isopropanol an TiO_2	230
16.5. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH an mit Metallionen belegtem TiO_2	231
16.5.1. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH	231
16.5.2. Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH	238
16.6. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH an TiO_2 in Methanol bei Anwesenheit von Cu^{2+}	238
16.6.1. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH	238
16.6.2. Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH	240
16.7. Zusammenfassung der Zersetzungsreaktionen von Carbonsäuren an TiO_2	240
17. Zusammenfassung	242
Literaturverzeichnis	249
Lebenslauf	253

1. Einleitung

Das Anwendungsgebiet von Titandioxid erstreckt sich sowohl über einen großen industriellen Bereich als auch über einen breit gefächerten Bereich wissenschaftlicher Arbeiten.

Ein Schwerpunkt der industriellen Anwendung ist der Gebrauch von TiO_2 als Weißpigment in der Farbenindustrie. Dabei haben TiO_2 -Präparate des Anatas- und Rutiltyps die größere Bedeutung, da die Reindarstellung der dritten Modifikation - des Brookits - zu aufwendig ist. Die TiO_2 -Präparate zeichnen sich durch hohe Brechungsindices und eine gute chemische Resistenz aus und werden neben der Farbenindustrie auch in der Textil- und Glasindustrie verwendet. Neuere TiO_2 -Präparate, die nach dem flammenhydrolytischen Aerosilverfahren hergestellt werden, besitzen eine wesentlich höhere Dispersität als die üblichen Präparate. Daraus ergeben sich weitere Möglichkeiten der industriellen Anwendung, z.B. in der pharmazeutischen Industrie, der Kosmetikindustrie und der Textilindustrie.

In den letzten Jahren konzentriert sich ein großer Teil wissenschaftlicher Arbeiten auf die photochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften von TiO_2 . Vor allem die Photoelektrolyse von Wasser, die Erzeugung von Photostrom und die Photokatalyse stehen im Mittelpunkt des Interesses.

Die Verwendung sowohl von TiO_2 -Einkristallen als Photoanoden in photoelektrochemischen Zellen (1-16) als auch von kolloidalem TiO_2 sind Schwerpunkte der Arbeiten, die sich mit der Umwandlung und Nutzung von Solarenergie beschäftigen (17-23). In neuerer Zeit wird hierbei besonders das Verhalten von TiO_2 , das mit Edelmetallen belegt ist, untersucht (24-32).

Leider ist TiO_2 nur in der Lage, einen kleinen Teil des Sonnenspektrums auszunutzen ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$). Man versucht deshalb durch Verwendung geeigneter Sensibilisatoren, TiO_2 für einen größeren Wellenlängenbereich zu aktivieren. Eine auch industriell interessante Quantenausbeute konnte aber bisher nicht realisiert werden. Trotzdem bleibt TiO_2 für die Sonnenenergienutzung interessant. Einmal wegen der geringen Korrosionsanfälligkeit und zum anderen wegen seiner Fähigkeit, adsorbiertes Wasser nahezu vollständig zu dissoziieren. Das letztere ist vor allem für die Photolyse von Wasser von entscheidender Bedeutung. Neben TiO_2 werden unter anderem auch SrTiO_3 , CdS , CdSe , InP , Fe_2O_3 und GaAs als Photohalbleiter untersucht (3,15,29,33,34,49,83).

Struktur und Oberfläche des Titandioxids

Bei allen verwendeten TiO_2 -Modifikationen (Anatas, Rutil, Brookit) bildet das Ti^{4+} -Ion mit sechs Sauerstoffionen ein verzerrtes Oktaeder, wobei jedes Sauerstoffatom wiederum von drei Ti^{4+} -Ionen umgeben ist, die ihrerseits ein an-

nähernd gleichseitiges Dreieck bilden.

In dem am weitesten verbreiteten Rutil bilden die Sauerstoffionen ein Gitter, das von einer verzerrten, hexagonal dichtesten Kugelpackung abgeleitet werden kann. Die Oktaederlücken sind zur Hälfte mit Titanionen besetzt. Die Titanionen bilden eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle. Jedes Oktaeder ist über zwei Kanten mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft. Beim tetragonalen Anatas hat jedes Oktaeder vier Kanten mit vier weiteren Oktaedern gemeinsam und beim rhombischen Brookit ist jedes Oktaeder über drei Kanten verknüpft. Die restliche Verknüpfung erfolgt jeweils über Oktaederecken. Da eine steigende Zahl gemeinsamer Oktaederkanten die Stabilität herabsetzt, ist Rutil die häufigste und stabilste Modifikation. Anatas und Brookit wandeln sich oberhalb ca. 800 °C monotrop in Rutil um.

An der Oberfläche eines kristallinen Festkörpers ist die periodisch wiederholte Anordnung der Bausteine eines Kristallgitters unterbrochen und man kann sie deshalb als eine ungemein große Fehlstelle auffassen. Die Valenzen der dort befindlichen Ionen und Atome sind nicht abgesättigt und haben daher die Tendenz, weitere Atome oder Ionen anzulagern. Da normalerweise für diese Ab-sättigung nur Bestandteile der umgebenden Lösung oder Atmosphäre (Wasser oder Sauerstoff) vorhanden sind, sind die meisten Festkörper infolge von Chemisorption mit einer Schicht von Oberflächenoxiden oder Oberflächenhydroxiden bedeckt.

Im Falle des Anatas erhält man bei einer Schnittfläche in der (001)-Ebene eine Anordnung von Titan und Sauerstoff, in der die Atome die formale Ladung von abwechselnd $+2/3$ und $-2/3$ aufweisen. Eine solche Oberfläche wird bestrebt sein, die freien Valenzen abzusättigen oder zumindest zu verringern und sollte leicht mit entsprechenden Substanzen reagieren.

Bei der Reaktion von Wasser mit der reinen, koordinativ nicht abgesättigten (001)-Kristallfläche des Anatas entstehen durch H_2O -Anlagerung und Protonenwanderung zu den benachbarten Sauerstoffionen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Auf Grund dieser Protonenübertragung, die durch Entstehung einer energetisch günstigeren Anordnung auf der Oberfläche bedingt wird, weisen nun die von zwei Titanatomen umgebenden OH-Gruppen eine formale Ladung von $+1/3$ auf, und die über einen Titanatom stehenden terminalen OH-Gruppen eine formale Ladung von $-1/3$ auf.

Je nach Koordination entstehen also basische oder saure OH-Gruppen auf der Oberfläche (35 - 38).

Sowohl durch verschiedenartige chemische Reaktionen als auch mit physikalischen Methoden können die OH-Gruppen der Oberfläche charakterisiert werden.

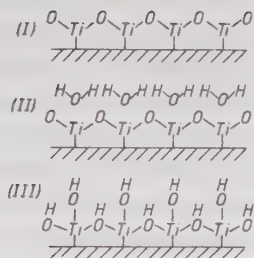


Abb. 1.1. H₂O-Adsorption an einer Anatas Oberfläche

(I) reine Anatas Oberfläche; (II) Oberfläche nach H₂O-Anlagerung; (III) Oberfläche nach erfolgter Protonenübertragung

Bei den chemischen Methoden besteht auf Grund des amphoteren Charakters der Oberfläche die Möglichkeit der Chemisorption von Säuren und Basen. Auch der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium, die Veresterung, Acetylierung oder Chlorierung der OH-Gruppen dienen im Rahmen der chemischen Bestimmungsmethoden zum Nachweis oberflächenständiger OH-Gruppen (39 - 42).

Bei den mit physikalischen Methoden durchgeführten Bestimmungsmethoden liefert die Infrarotspektroskopie bei einem bei 300 °C entgasten Anatas zwei Absorptionsbanden, die die Existenz zweier Arten von OH-Gruppen nachweisen (43 - 47).

Photochemie des Titandioxids

Bedingt durch die Nichtstochiometrie des Titandioxids existiert ein Ladungsdefizit im Kristallgitter, das einen entscheidenden Einfluß auf die elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften hat. Es wird hervorgerufen durch einen Sauerstoffunterschuß. Dies spiegelt sich auch in der exakteren Formel TiO_{2-x} wieder.

Das Ladungsdefizit wird durch überschüssige Elektronen ausgeglichen, die sich auf sogenannten Donorniveaus befinden. Diese Donorniveaus kann man entweder durch Ti^{3+} -Ionen oder durch auf Anionenleerstellen befindliche Elektronen beschreiben. Wenn man versucht, die Gegebenheiten beim TiO_2 mit dem physikalischen Theorem des Bändermodells zu beschreiben, liegen diese Donorniveaus in sehr geringem Abstand vom Leitungsband ($\mu = 0.1\text{-}0.2$ eV). Daraus erklärt sich auch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur. Die

Elektronen können durch geringfügige thermische Anregung vom Donorniveau ins Leitungsband übergehen. Man bezeichnet deshalb TiO_2 auch als Störstellenhalbleiter vom n-Typ. Wenn man allerdings Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband transportieren will, benötigt man Licht entsprechender Energie.

Bei einem reinen Halbleiter, d.h. bei einem Halbleiter mit einer absolut reinen Oberfläche, verlaufen die Energiebänder bis zur Oberfläche horizontal. Die Verbiegung der Bänder ist eine Folge von Oberflächenzuständen (surface states). Sie befinden sich, energetisch gesehen, in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband und entstehen durch Unterbrechung der Gitterperiodizität und durch die atomare Struktur an der Halbleiteroberfläche (intrinsic surface states) und durch Adsorption von Fremdionen oder Atomen an den unabgesättigten Valenzen der Oberfläche.

Die Bandlücke beträgt bei TiO_2 ca. 3.2 eV.

Wenn der Halbleiter in Kontakt mit einem Elektrolyten oder Redoxsystem steht, oder wenn an der Oberfläche Ionen adsorbiert sind, findet ein Ladungsübergang an der Grenzfläche Halbleiter-Elektrolyt statt, bedingt durch die Differenz im elektrochemischen Potential. An der Oberfläche wird ein elektrisches Feld aufgebaut, d.h. es existiert ein Potentialgradient zwischen der Oberfläche des Halbleiters und dem Inneren. Die Feldrichtung ist abhängig von den relativen Elektronenaffinitäten des Halbleiters und der Lösung.

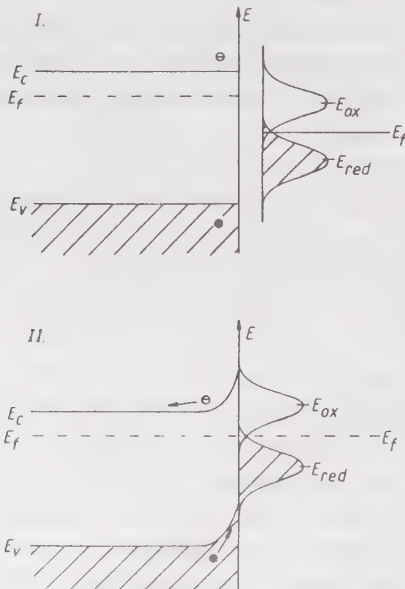


Abb. 1,2. n-Halbleiter und Elektrolyt I, ohne Kontakt ; II, mit Kontakt
● : Defektelektron

Die bei einem Halbleiter existierenden Oberflächenzustände können in drei Gruppen eingeteilt werden: Eigenzustände an der Oberfläche (intrinsic surface states), Lewis Zentren und Oberflächenzustände durch adsorbierte Spezies. Die Eigenzustände an der Oberfläche entstehen durch die nicht besetzten Orbitale an der Oberfläche. Im Falle des TiO_2 können die unbesetzten Orbitale des Übergangsmetalls als Elektronenakzeptoren wirken (Shockley surface states). Die Energie der Elektronen von einem an der Oberfläche befindlichen O_S^{2-} -Ion (O_S^{2-}) ist dagegen höher als in einem O_L^{2-} -Gitteratoms (O_L^{2-}), weswegen O_S^{2-} als Elektronendonatoren wirken können (ionic surface states).

Lewis-Zentren führen beim TiO_2 bei Anlagerung von H_2O zur Ausbildung der sauren und basischen Oberflächen-OH-Gruppen. Sie sind zwar selber weder Elektronenakzeptoren noch Donatoren, bewirken aber die Ausbildung der Helmholtzschicht und eine Passivierung der sonst aktiven Oberflächenzustände. Das Lewis-Basenzentrum O_S^{2-} , das als Elektronendonator wirken kann, wird z.B. durch Anlagerung eines Protons stabilisiert. Schließlich können Oberflächenzustände durch spezifisch adsorbierte Ionen oder durch Ionen in der Lösung, die sich in einem so geringen Abstand von der Oberfläche befinden, daß ein Elektronenaustausch stattfinden kann, entstehen.

Elektronen aus den Donorniveaus des TiO_2 , die an die Oberfläche gelangen, werden dort in Oberflächenzuständen gespeichert. Dies führt zur Ausbildung einer negativen Oberflächenladung und einer positiven Raumladung im Innern des Halbleiters. Als Folge dieser negativen Oberflächenladung werden weitere Elektronen im Valenzband von der Oberfläche abgestoßen und wandern ins Innere des Halbleiters. Diese Elektronenwanderung führt zu einer Bandverbiegung und somit zu einer Verarmung von Ladungsträgern in der Randschicht des Halbleiters. Man spricht im Falle des TiO_2 oft von einer Bandaufbiegung, obwohl es sich korrekt betrachtet um eine Bandabsenkung handelt, da die Bandkanten von Valenz- und Leitungsband (E_{vs} und E_{cs}) an der Oberfläche festliegen und die Energiebänder im Innern des Halbleiters relativ gesehen abgesenkt werden. Die Dicke der Verarmungsschicht liegt in der Größenordnung von $1000 \text{ \AA}$.

Die Helmholtzschicht, die sich an der Oberfläche eines Halbleiters bildet, entsteht durch Anlagerung und Austausch von Protonen und OH^- -Ionen mit den sauren und basischen OH-Gruppen. Im sauren Milieu werden z.B. Protonen adsorbiert, was zur Ausbildung einer Gegenladung in der Lösung führt. Die Dicke der Helmholtzschicht liegt bei etwa $3 \text{ \AA}$.

Wenn der Halbleiter mit dem Elektrolyten im Gleichgewicht steht, liegen die Fermi-Niveaus auf gleicher Höhe.

$$E_f (\text{Halbleiter}) = E_f (\text{Elektrolyt})$$

$$\text{Das Fermi-Niveau des Elektrolyten ist: } E_f = E_{\text{redox}} = 1/2 (E_{\text{ox}} - E_{\text{red}})$$

Oxydierte und reduzierte Form des Redoxsystems besitzen nicht dieselbe Energie auf Grund der Wechselwirkung des polaren Lösungsmittels (H_2O) mit den Ionen. Die Ausbildung einer Solvathülle, die selber einer thermischen Fluktuation unterworfen ist, bewirkt eine Verbreiterung der Energiezustände, so daß man nicht mehr von diskreten Energiezuständen sprechen kann. Die Energiezustände lassen sich mit der Gauss'schen Verteilungskurve beschreiben.

Der Elektrolyt besitzt also bei gegebener Zusammensetzung eine festgelegte Fermi-Energie. Da außerdem die Bandkanten des Halbleiters festgelegt sind, kann ein Gleichgewichtszustand nur durch Änderung des Halbleiter-Fermi-Niveaus erreicht werden. Das Redoxpotential des Elektrolyten bestimmt dann die Größe der Bandverbiegung.

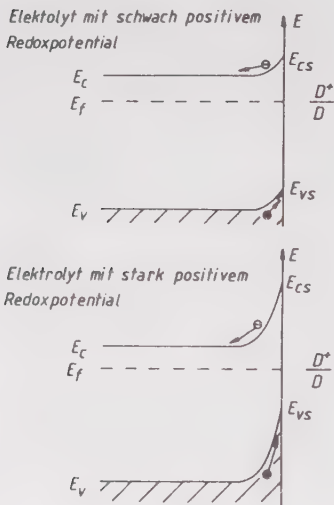


Abb. 1,3. Gleichgewicht zwischen n-Halbleiter und Elektrolyt

● : Defektelektron

Die Bandkante des Leitungsbandes von TiO_2 liegt auf einem etwas höheren Energieniveau als das Normalpotential von H^+/H_2 .

Unter Umständen kann es bei einem n-Halbleiter zu einer Umladung der Oberfläche von negativ zu positiv kommen (inversion layer). Elektronen werden nicht nur aus den oberflächennahen Schichten des Leitungsbandes entfernt, sondern

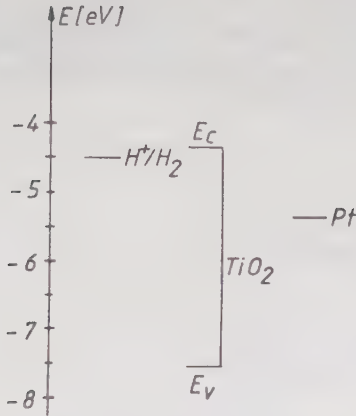


Abb. 1.4. Lage der Energiebänder von TiO_2

auch aus dem Valenzband (hole injection). Die Dichte der Defektelektronen ist größer als die der Elektronen. Um diesen Zustand zu erreichen, müssen an der Oberfläche sehr aktive Akzeptorzustände vorliegen, deren Energieniveau nahe an der Energie des Valenzbandes liegt.

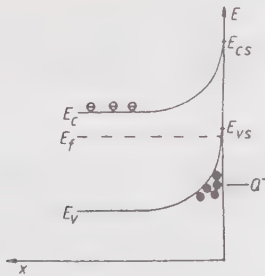


Abb. 1.5. Ausbildung einer Inversionsschicht bei n-Halbleitern

Q^- : Oberflächenzustand mit Akzeptorcharakter

●: Defektelektron

Bei Belichtung eines Halbleiters mit Licht geeigneter Wellenlänge ($\lambda = 385 \text{ nm}$ bei TiO_2) werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angehoben. Durch diese Anhebung der Elektronen in das Leitungsband werden im Valenzband Elektronenlöcher, sogenannte Defektelektronen, h^+ , erzeugt. Die so durch Belich-

tung entstandenen e^-/h^+ -Paare werden durch den Potentialgradienten zwischen Oberfläche und Innerem des Halbleiters getrennt. Diese Ladungstrennung, die eine zu hohe Rekombinationsrate verhindert, funktioniert umso besser, je stärker die Bandverbiegung ist. Die Lichtenergie kann nun z.B. in chemische Energie umgesetzt werden (Redoxenergie), wenn die Elektronen mit einem Elektronenakzeptor und die Defektelektronen mit einem Elektronendonator reagieren. Es können also Oberflächenredoxreaktionen stattfinden.

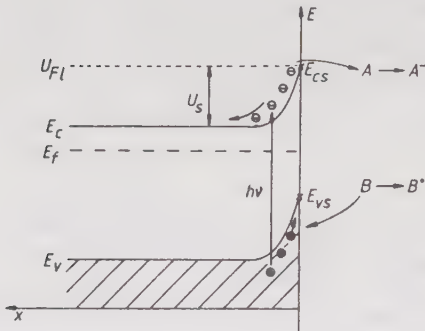


Abb. 1.6. Schema für Oberflächenreaktionen an n-Halbleitern

E_c : Leitungsband; E_{cs} : Bandkante des Leitungsbandes; E_v : Valenzband; E_{vs} : Bandkante des Valenzbandes; E_f : Fermi-Energie; U_{FI} : Flachbandpotential; U_s : Bandverbiegung an der Oberfläche; x : Abstand von der Oberfläche; A u. B : Reaktionspartner
● : Defektelektron

Es gibt zwei grundsätzliche Arten, Halbleiter bei Belichtung zu betrachten:

- I. bei offenem Stromkreis
- II. bei geschlossenem Stromkreis

Bei offenem Stromkreis ist der Halbleiter nicht mit einer Gegenelektrode verbunden, so daß bei Belichtung entstehende Elektronen nicht über einen äußeren Stromkreis abfließen können, sondern sich im Leitungsband ansammeln. Die Elektronen und die Defektelektronen kompensieren die Ladung auf der Oberfläche und im Inneren des Halbleiters. Das Fermi-Niveau wird angehoben, die Bandverbiegung geht zurück und es kommt zum Aufbau einer Photospannung. Das System Halbleiter-Elektrolyt befindet sich bei offenem Stromkreis nicht im Gleichgewicht. Die maximal erreichbare Photospannung entspricht der Differenz zwischen der Energie der Bandkante des Leitungsbandes E_{cs} und der Energie des Leitungsbandes E_c im Inneren:

$$U_{\max} = E_{cs} - E_c$$

II. Bei geschlossenem Stromkreis fließen die Elektronen zu einer Gegenelektrode, d.h. sie werden ständig entfernt. Damit bleibt der Potentialgradient erhalten und somit auch die Bandverbiegung. Dabei tritt im Normalfall am TiO_2 ein anodischer Photostrom ($-I_a$, Oxidationsstrom) auf, bei dem die Elektronen vom Elektrolyten zum Halbleiter fließen. Es kann aber auch ein kathodischer Strom ($+I_k$, Reduktionsstrom) auftreten, bei dem der Elektronenfluß umgekehrt ist.

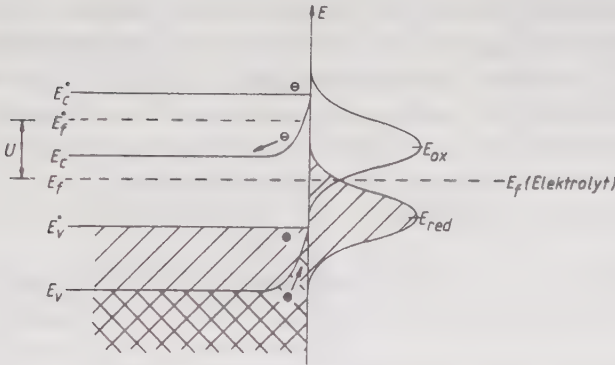


Abb. 1.7. n-Halbleiter bei Belichtung

E_C^0 : Leitungsband bei offenem Stromkreis; E_C^* : Leitungsband bei geschlossenem Stromkreis; E_V^0 : Valenzband bei offenem Stromkreis; E_V^* : Valenzband bei geschlossenem Stromkreis; E_F^0 : Fermi-Niveau bei offenem Stromkreis; E_F^* : Fermi-Niveau bei geschlossenem Stromkreis; U : Potentialänderung bei offenem Stromkreis durch Belichtung ●: Defektelektron

Optimaler Ladungstransfer zwischen Halbleiter und Elektrolyt tritt auf, wenn auf beiden Seiten der Grenzfläche gleiche Energieniveaus vorhanden sind.

Über Strom-Potentialkurven kann man nun Informationen erhalten, welche Bänder am Ladungsaustausch beteiligt sind. Dabei wird der Strom gegen ein von außen angelegtes, kontinuierlich geändertes Potential gemessen.

Die Potentialverteilung an Phasengrenzen ist bei Metallen durch eine Flächenladung beschreibbar. Das Potential ist im Innern konstant und die Spannung zwischen einer Metallelektrode und dem Innern der Lösung wird bestimmt durch:

$$U_E = U_H + \xi \quad (U_E: \text{Elektrodenpotential}; U_H: \text{Potentialgefälle in der Helmholtzschicht}; \xi: \text{Potentialgefälle äußere Helmholtzschicht-Lösungsinnes})$$

Bei Halbleitern ist dagegen eine Raumladung vorhanden. Bei Messung des Halbleiterelektrodenpotentials muß man also drei Anteile berücksichtigen:

1. die Bandverbiegung U_S , 2. das Potentialgefälle in der Helmholtzschicht U_H

und 3. das Potentialgefälle zwischen der äußeren Helmholtzschicht und dem Innern der Lösung. Der dritte Punkt ist allerdings nur bei sehr verdünnten Lösungen entscheidend.

$U_E = U_s + U_H + K$ Der Faktor K enthält die Potentiale an der Phasengrenze TiO_2/Pt und an der Referenzelektrode.

Wenn nun die Halbleiterelektrode polarisiert wird, wird durch die von außen angelegte Spannung nur die Raumladung verändert, die Helmholtzschicht ist unabhängig vom äußeren Potential. Das bedeutet, daß durch Polarisation die Größe der Bandverbiegung geändert wird. Das Potential, das man anlegen muß, um die Raumladung vollständig abzubauen, bezeichnet man als Flachbandpotential E_{FI} . Das Flachbandpotential ist abhängig von der Art und von der Dotierung des jeweiligen Halbleiters. Mit einer pH-Änderung der Lösung wird die Helmholtzschicht verändert und damit auch die Lage der Bandkanten:

$$E_{cs} = E_{cs}^0 - U_H \quad \text{und} \quad U_H = -2,3 \, kT(pH) \quad (E_{cs}^0: \text{Bandkante bei } U_H = 0; U_H = 0 \text{ bei IEP})$$

Dementsprechend ändert sich auch das Flachbandpotential mit dem pH-Wert, und zwar um -58 mV/pH bei 20 °C und einer pH-Änderung in den basischen Bereich.

$$U_{FI} \sim E_{cs}^0 + 2,3 \, kT (IEP - pH) \quad \text{IEP: isoelektrischer Punkt}$$

Die Bandverbiegung U_s hängt ab von der angelegten Spannung, vom Redoxpotential, von Oberflächenzuständen und von der Belichtung des Halbleiters.

Bei einer anodischen Polarisation (positive äußere Spannung) kommt es im Halbleiter zu einer weiteren Absenkung der Bänder. Die Bandverbiegung nimmt zu, da durch die Polarisation mehr Elektronen ins Innere wandern und die Raumladungszone größer wird. Das Fermi-Niveau des Halbleiters ist dann positiver als das des Elektrolyten.

Bei einer kathodischen Polarisation kommt es zu einer Anhebung der Bänder bis das Flachbandpotential erreicht ist oder sogar zu einer Bandverbiegung in umgekehrter Richtung. In diesem Fall ist das Fermi-Niveau des Halbleiters negativer als das des Elektrolyten.

Bei Polarisation entspricht das von außen angelegte Potential im Idealfall der Änderung des Fermi-Niveaus im Halbleiter. Es herrscht kein Gleichgewicht mehr und der Strom fließt in eine bestimmte Richtung, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. In Realität muß man den Ohm'schen Spannungsabfall berücksichtigen. Er entsteht durch spezifische Elektrolytwiderstände, Deckschichten auf Elektroden und Konzentrationsverarmung durch Reaktion (Transportverminderung) an den Elektrodengrenzen. Die angelegte Spannung kann dann erheblich größer sein, als die gemessene Spannung, die der Änderung des

Fermi-Niveaus entspricht.

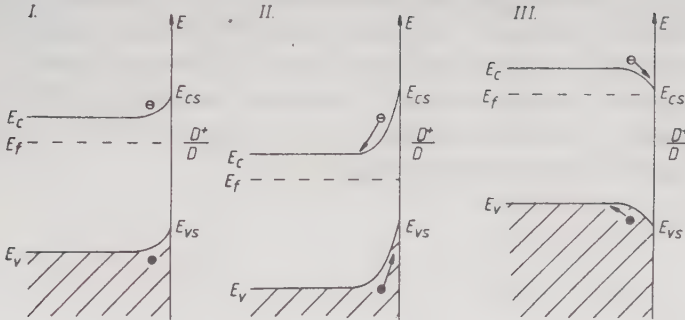


Abb. 1.8. n-Halbleiter bei Belichtung

I. Gleichgewicht; II. anodische Polarisation; III. kathodische Polarisation; E_c : Leitungsband; E_f : Fermi-Energie; E_v : Valenzband; D/D^+ : Redoxsystem ●: Defektelektron

Über die Beziehung $I \sim U_{\text{angelegt}}$ kommt man zu der Information über welche Bänder der Ladungsaustausch stattfindet.

Austausch über das Leitungsband

Der anodische Strom, der über das Leitungsband fließt, ist unabhängig von der Polarisation, da alle Energieniveaus unbesetzt sind. Dagegen ist der kathodische Strom über das Leitungsband abhängig von der Polarisation. Er wird bestimmt durch den Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten. Die Elektronendichte im Leitungsband aber ist abhängig von der Bandverbiegung und damit auch von der Polarisation. Der Strom steigt bei kathodischer Polarisation exponentiell mit der angelegten Spannung an.

Austausch über das Valenzband

Der kathodische Strom über das Valenzband ist nicht abhängig von der Polarisation sondern lediglich von der Zustandsdichte der Elektronen in Valenzband und diese ist nahezu konstant. Der anodische Strom über das Valenzband ist abhängig von der Polarisation, da er von der Konzentration der Defektelektronen bestimmt wird. Diese Konzentration bestimmt den Ladungsfluß vom Elektrolyten zum Halbleiter und ist abhängig von der Bandverbiegung.

Betrachtet man die Strom-Potentialkurve einer n-Halbleiterelektrode ohne Belichtung, so stellt man fest, daß über einen weiten Potentialbereich kein Dunkelstrom vorhanden ist. Bei starker anodischer Polarisation setzt jedoch ein kathodischer Dunkelstrom und bei starker anodischer Polarisation ein anodischer Dunkelstrom ein. Die Elektrode verhält sich "metallisch". Es existieren also Potentialbereiche, in denen die Elektrode ihre Halbleitereigenschaften verliert.

Bei einer stark kathodischen Polarisation kommt es zu einer Bandverbiegung über E_{CS} hinaus. Das bedeutet, daß das Fermi-Niveau in der Nähe der Oberfläche nahe am oder im Leitungsband liegt. Dies hat eine Anreicherung von Elektronen an der Oberfläche zur Folge (accumulation layer). Ein n-Halbleiter besitzt dann an der Oberfläche p-Halbleitercharakter. Eine solche Anreicherungsschicht kann auch durch aktive Oberflächenzustände mit Elektronendonatorcharakter entstehen, die Elektronen in den Halbleiter injizieren.

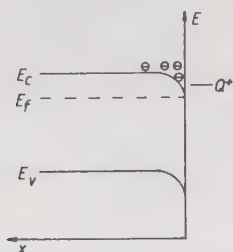


Abb. 1.9. Ausbildung einer Akkumulationsschicht bei n-Halbleitern
 Q^+ : Oberflächenzustand mit Akzeptorcharakter

Dagegen werden bei stark anodischer Polarisation die Energiebänder im Innern des Halbleiters weiter abgesenkt. Die Verarmung an Ladungsträgern in der Randschicht nimmt zu. Es kann zu einer Anreicherung von Defektelektronen an der Oberfläche kommen. Meist wird aber keine "inversion layer" aufgebaut, da nicht genügend h^+ zur Verfügung stehen und vorhandene schnell abreagieren. Es bildet sich statt dessen eine starke Verarmungsschicht aus (deep depletion layer). Wenn das Fermi-Niveau im oder sehr nahe beim Valenzband liegt, ist die Potentialdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Innern sehr hoch. Die Elektronen im Valenzband besitzen dieselbe Energie wie das Leitungsband. Sie können vom Valenzband in das Leitungsband tunneln. Dadurch entstehen zusätzliche Elektronen im Leitungsband und Defektelektronen im Valenzband. Die Raumladungsschicht bricht zusammen (Zener breakdown). Es kommt zu einer Elektroneninjektion vom Elektrolyten zum Halbleiter, d.h. es fließt ein anodischer Dunkelstrom.

Sowohl bei einem anodischen als auch bei einem kathodischen Dunkelstrom ist die Halbleiteroberfläche "entartet" (degenerate surface). Der Halbleiter besitzt metallischen Charakter. Die Potentialdifferenz zwischen Halbleiter und Referenzelektrode wird nur noch über die Helmholtzschicht bestimmt, die Oberflächenbarriere durch die Bandverbiegung (Schottky Barriere) hat keinen Einfluß mehr.

Im Zwischenbereich, in dem sich E_f zwischen Valenz- und Leitungsband befin-

det (charakteristisch für Halbleiter), ist die Dichte der Ladungsträger an der Oberfläche zu gering. Es kann weder ein anodischer noch ein kathodischer Dunkelstrom fließen.

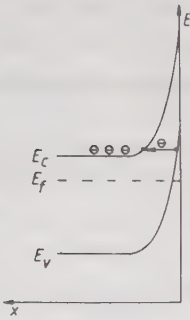


Abb. 1.10. Ausbildung einer starken Verarmungsschicht bei n-Halbleitern

Wird der Halbleiter bei geschlossenem Stromkreis belichtet, so kommt es durch die Bildung von e^-/h^+ -Paaren zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration. Die Elektronen fließen zur Gegenelektrode und die Defektelektronen wandern an die Oberfläche. Dort wirken sie als Elektronenfallen. Es werden Elektronen vom Elektrolyten in den Halbleiter injiziert. Im Normalfall fließt also bei einem n-Photohalbleiter ein anodischer Strom über das Valenzband.

Wenn man nun eine Strom-Potentialkurve von kathodischer Polarisierung in Richtung anodischer Polarisierung aufnimmt, kann ein anodischer Photostrom frühestens beim Flachbandpotential einsetzen. Vorher ist keine Anreicherung von Defektelektronen an der Oberfläche möglich. Daraus ergibt sich eine Bestimmungsmöglichkeit für U_{F1} . Man muß dabei aber beachten, daß bei diesem Potential ein kathodischer Dunkelstrom vorliegt. Deshalb betrachtet man die partiellen Photostrome. Der partielle Photostrom ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Dunkelstrom I_d und dem Photostrom I_{ges} :

$$I_p = I_{ges} - I_d$$

Diese Differenz ermittelt man am besten durch eine $(I/t)_U$ -Messreihe oder durch Aufnahme einer Strom-Potentialkurve mit Intervallbelichtung, da man dort den einsetzenden Photostrom deutlich erkennen kann.

($(I/t)_U$: Strommessung mit und ohne Belichtung gegen die Zeit bei konstantem äußeren Potential)

Das Potential, bei dem zum ersten Mal der Gesamtstrom durch Belichtung in anodische Richtung verschoben wird, ist das Flachbandpotential U_{FI} .

$$I_{ges} = |I_{kp}| + |I_{ap}| \quad \text{mit} \quad |I_{ap}| > |I_{kp}|$$

$|I_{ap}|$: partieller anodischer Strom

$|I_{kp}|$: partieller kathodischer Strom

I_{ges} : Gesamtphotostrom

Der partielle kathodische Strom entspricht bei n-Halbleitern im Normalfall dem Dunkelstrom I_d .

Das Potential, bei dem der Gesamtphotostrom Null ist, ist das Photopotential U_{ph} , das man bei offenem Stromkreis mißt.

$$I_{ges} = |I_{kp}| + |I_{ap}| = 0 \quad \text{bei} \quad U = U_{ph}$$

Die Oxidationsrate entspricht der Reduktionsrate. Das System befindet sich im Gleichgewicht.

Bei Potentialen positiver als U_{ph} dominiert die Oxidationsreaktion und der anodische Gesamtphotostrom ist gleich dem partiellen anodischen Photostrom.

$$I_{ges} = |I_{ap}| \quad \text{bei} \quad I_d = |I_{kp}| = 0$$

Bei stark anodischer Polarisation setzt dann der anodische Dunkelstrom ein, bis schließlich bei noch positiveren Potentialen die Photostromkurve in die Dunkelstromkurve übergeht.

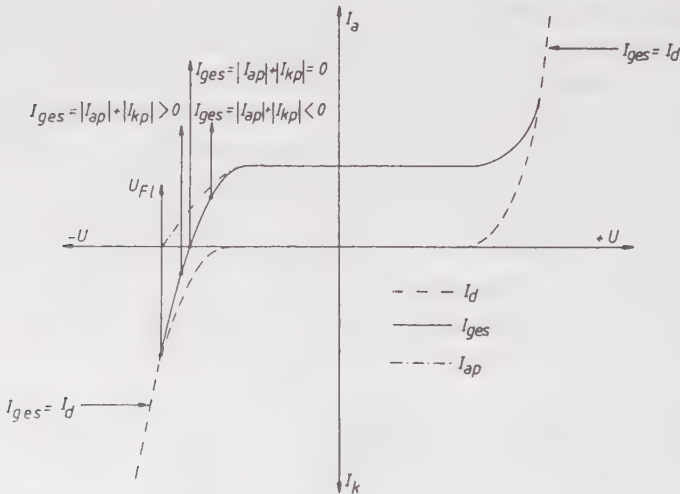


Abb. 1.11. Strom-Potentialkurve eines n-Halbleiters

I_d : Dunkelstrom; I_{ges} : Photostrom; I_{ap} : partieller anodischer Photostrom

Unter bestimmten Voraussetzungen kann es bei Belichtungsbeginn und Belichtungsende einer Halbleitetelektrode zu einem "Überschießen" des Stroms kommen. Die nadelförmigen Stromspitzen (Transienten) können mehrere Ursachen haben (103 - 107). Die wichtigste Ursache ist die Existenz von photochemisch gebildeten Oberflächenzuständen, die mit den Elektronen oder Defektelektronen des Halbleiters reagieren können (chemisorbierte photoinduzierte Oberflächenzustände oder Photooxidation von Eigenzuständen der Oberfläche).

Eine zeitabhängige kathodische Rückreaktion von photochemisch gebildeten Oberflächenzuständen mit den Leitungsbandelektronen ist möglich, wenn die Oberflächenzustände energetisch tiefer liegen als das Fermi-Niveau ($E_{ss} > E_f$; E_{ss} : Energie der Oberflächenzustände). Dies führt zur Absenkung des anodischen Gesamtphotostroms und damit zur Ausbildung anodischer Transienten. Ein stationärer Photostrom ist erreicht, wenn ein Gleichgewicht zwischen der photochemischen Oxidation von Oberflächenzuständen und deren Reduktion besteht. Wenn nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes die Belichtung unterbrochen wird, kommt es zur Ausbildung kathodischer Transienten, die auf der Elektroreduktion noch vorhandener oxidierter Oberflächenzustände beruhen (kathodische Rückreaktion). Je schwächer die Bandverbiegung ist, desto ausgeprägter sind die anodischen Transienten und desto geringer ist der anodische Gesamtphotostrom. Bei Vergrößerung der Bandverbiegung nimmt die Tendenz zum Abfangen der Elektronen in Oberflächenzuständen ab, bis schließlich bei $E_{ss} < E_f$ eine Reaktion nicht mehr möglich ist.

Andererseits kann der Abfall des anodischen Photostroms mit der Zeit auch bedeuten, daß ein Teil der Defektelektronen (anstatt mit den Elektronen des Elektrolyten zu reagieren) entweder mit den Elektronen des Leitungsbandes rekombiniert und/oder sich auf der Oberfläche ansammelt. Die restlichen Defektelektronen bestimmen dann den anodischen Gesamtphotostrom. Durch die Anreicherung der Defektelektronen an der Oberfläche (z.B. Bildung von OH-Radikalen durch Oxidation von Oberflächenhydroxylgruppen) wird die negative Oberflächenladung des Halbleiters verringert und es kommt zu einem Abbau der Bandverbiegung, verbunden mit einer positiven Verschiebung des Flachbandpotentials (bei konstanter Polarisation). Dieser Effekt tritt vor allem bei stärkeren Bandverbiegungen auf, wenn keine Reaktion mit den Elektronen des Leitungsbandes möglich ist. Bei sehr starker anodischer Polarisation reagiert der anodische Photostrom unempfindlich auf geringe Änderungen der Bandverbiegung und die anodischen Transienten verschwinden.

Die Größe und Art der Transienten wird somit von der Polarisation (je nach relativer Lage von E_{ss} zu E_f) und der Existenz von Oberflächenzuständen bestimmt. Es muß sich bei den Oberflächenzuständen aber nicht unbedingt um

photochemisch gebildete Zustände handeln. Es ist auch möglich, daß Transienten zu Belichtungsbeginn auf der Reaktion adsorbierter Spezies beruhen. Nach deren Reaktion (kathodische Transienten bei Reduktion adsorbierter Spezies, anodische Transienten bei Oxidation) wird der Gleichgewichtsphotostrom dann durch weitere Andiffusion, Adsorption und Reaktion geeigneter Spezies bestimmt.

Es gibt verschiedenartige elektrochemische Zellen, die mit n-Halbleiterelektroden und Metallgegenelektroden arbeiten.

Zelle zur Stromerzeugung

In einer solchen Zelle wird die Lichtenergie direkt in Strom umgewandelt. Das Ziel ist es, einen Elektronenfluß ohne Nettoveränderung von Elektrolyt und Elektrode zu erreichen. Es existiert nur ein Redoxpaar. Die photochemisch erzeugten Defektelektronen wirken oxidierend. Die angeregten Elektronen gelangen über einen äußeren Stromkreis zur Metallgegenelektrode, wo sie reduzierend wirken. Ein Beispiel für eine solche Zelle ist: $\text{TiO}_2//\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Pt}$.

Photoelektrosynthetische Zelle

In diesem Fall wird die Lichtenergie als chemische Energie in den Reaktionsprodukten gespeichert. Die Energie der Produkte ist höher als die der Edukte. In einer solchen Zelle sind zwei Redoxsysteme vorhanden. Das eine reagiert mit den Defektelektronen und das andere mit den zur Metallgegenelektrode geflossenen Elektronen. Ein Beispiel hierfür ist die H_2O -Photolyse an TiO_2 .

Photokatalytische Zelle

Bei einer photokatalytischen Zelle wird die Lichtenergie dazu verwendet, die Aktivierungsenergie einer Reaktion zu überwinden. Die Reaktionsprodukte sind energieärmer als die Edukte.

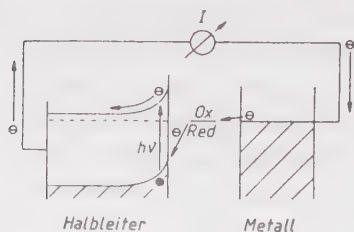


Abb. 1.12. Photoelektrochemische Zelle zur Stromerzeugung
● : Defektelektron

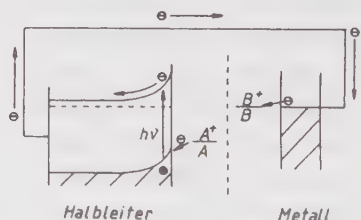


Abb. 1.13. Photoelektrosynthetische Zelle
bei H_2O -Photolyse: $\text{A}/\text{A}^+ = \text{O}_2/\text{OH}^-$; $\text{B}^+/\text{B} = \text{H}^+/\text{H}_2$
● : Defektelektron

1.1. Problemstellung

An TiO_2 -Oberflächen können sowohl Ionenaustauschreaktionen als auch photochemisch katalysierte Redoxreaktionen stattfinden.

Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit elektrochemischen und photoelektrochemischen Untersuchungen an TiO_2 -Elektroden. Die bereits von R. Müller (50) und D. Dünnwald (51) beschriebenen Versuche wurden teilweise unter anderen Reaktionsbedingungen wiederholt. Vor allem wurden Strom-Potentialmessungen durchgeführt, die einen genaueren Einblick in das photoelektrochemische Verhalten von TiO_2 liefern sollten. Die bereits beobachteten, teilweise auch neu auftretenden Abweichungen vom normalen Verhalten einer n-Halbleiterelektrode (z.B. kathodische Photoströme) wurden untersucht. Außerdem wurden Elektrolytsysteme, die teilweise auch bei Suspensionsversuchen verwendet wurden, untersucht, um ein besseres Bild der in TiO_2 -Suspensionen stattfindenden Photoreaktionen zu erhalten. Auch die pH-Abhängigkeit einer TiO_2 -Elektrode in unterschiedlichen Elektrolytsystemen war Gegenstand der Versuche.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit Ionenaustauschreaktionen und der photokatalytischen Aktivität von TiO_2 -Suspensionen. Die Adsorptionsversuche stehen dabei meist in direktem Zusammenhang mit photokatalytischen Messungen, da dort die spezifische Adsorption von photochemisch reagierenden Spezies von entscheidender Bedeutung ist. Die Untersuchung der photochemischen Zersetzung von Monochloressigsäure stand bei Suspensionsversuchen im Vordergrund.

1.2. Elektrochemische Untersuchungen

1.2.1. Herstellung der Elektroden

Bei den in der Literatur beschriebenen photoelektrochemischen Untersuchungen an TiO_2 -Elektroden werden unterschiedliche Arten der Elektrodenherstellung angegeben. Ein großer Teil der Arbeiten befaßt sich mit Rutil-Einkristallelektroden (6,7,9,10,12,27,29,82,83,87), die aber zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit H_2 reduziert werden müssen. Daneben finden durch Oxidation von Titanblech, durch Hydrolyse von TiCl_4 auf Platin- oder Titanblech und durch Pyrolyse von Ethyltitanaten auf Titanblech hergestellte dünne TiO_2 -Schichten als Elektroden Verwendung. Es werden auch aus gepreßtem TiO_2 -Pulver hergestellte Elektroden verwendet (30,57,65,88,89). Zu erwähnen ist außerdem noch die sogenannte "Suspensionselektrode", die aus einem in eine TiO_2 -Suspension eingetauchten Platindraht besteht (17,22,72,92).

In dieser Arbeit wurde die zuerst von Davidson (52) beschriebene Methode, die auch von R. Müller (50) und D. Dünnwald (51) angewandt wurde, zur Elektro-

denpräparation verwendet.

Die Halbleiterelektroden wurden durch Eintauchen eines Platinblechs (1 cm x 7 cm) in eine wässrige TiO_2 -Suspension (Anatäs, P 25 V; 2-3 g/50 ml) und Trocknung der so entstandenen TiO_2 -Schicht an Luft bei 80-100 °C hergestellt. Das Eintauchen und Trocknen wurde 3-4 mal wiederholt. Danach wurde die Elektrode zur Entfernung von schlecht haftendem TiO_2 mit destilliertem Wasser gespült. Im Durchschnitt betrug die auf dem Platinblech haftende TiO_2 -Menge 2,5 mg. Die belegte Fläche hatte eine Ausdehnung von ca. 1 cm x 5 cm. Im allgemeinen lieferten nach dieser Methode hergestellte TiO_2 -Elektroden reproduzierbare Ergebnisse. Bei jedem Versuch wurde die Elektrode neu hergestellt und zuerst eine Messung unter bekannten Bedingungen durchgeführt. Dabei ergab sich bei ungefähr 90 % der Versuche das gleiche elektrochemische Verhalten der Elektroden. Die restlichen 10 % zeigten nicht reproduzierbare Abweichungen vom "normalen" Verhalten (z.B. hohe Dunkelströme; zu geringer Photoeffekt; Abweichungen von den normalen Dunkel- und Photopotentialen; starke Schwankungen innerhalb einer Strom-Potentialkurve). In diesen Fällen wurde die Elektrode mechanisch und chemisch gereinigt (12-14 Stunden in konzentrierter HF) und erneut belegt. Ein Grund für die Abweichungen kann nicht angegeben werden. Die Elektroden - TiO_2 -Elektrode und Platin-Elektrode - wurden nach Ende der Meßreihe zuerst mechanisch gereinigt und dann mindestens 1 Stunde, möglichst aber über Nacht in Flußsäure gelegt. Das so gesäuberte Platinblech zeigte dann keine photochemischen Effekte mehr.

1.2.2. Versuchsanordnung

Mit folgendem Versuchsaufbau wurde der größte Teil der elektrochemischen Experimente durchgeführt. In einem ungefähr 95 ml fassenden, auf 20 °C thermostatisierten Glasgefäß, befanden sich eine mit TiO_2 belegte Platin-Elektrode (A.), eine Platin-Gegenelektrode (B.), eine Kalomelreferenzelektrode (C., SCE) und ein Glasrohr zum Einleiten von N_2 , O_2 oder H_2 . Die Zelle war bis auf ein kleines Bestrahlungsfenster abgedunkelt und auch dieses wurde bei Messungen ohne UV-Bestrahlung abgedeckt, um möglichen Lichteinfluß auszuschalten. Die TiO_2 -Elektrode war so ausgerichtet, daß bei Belichtung die Elektrodenfläche senkrecht zur Bestrahlungsrichtung stand. Zur Bestrahlung wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH verwendet, die ein langwelliges Licht mit einem Maximum bei 366 nm liefert. Die bestrahlte Fläche hatte eine Ausdehnung von ca. 1 cm x 3,5 cm. Die Platin-Gegenelektrode war um einen Winkel von 90° versetzt und befand sich somit im

Schatten der TiO_2 -Elektrode. Die Elektroden wurden durch Schlitze im Deckel des Bestrahlungsgefäßes fixiert, so daß die Abstände der Elektroden zueinander und der TiO_2 -Elektrode zur UV-Lampe immer dieselben waren (Abstand Lampe/Elektrode ca. 5 cm). Der Photonenfluß der UV-Lampe wurde mit Hilfe des Kaliumferrioxalat-Aktinometers bestimmt (Quantenausbeute: 1,21 für $\lambda = 366 \text{ nm}$). Dazu wurde eine 1 cm Glasküvette mit wässriger $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Lösung ($6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) gefüllt, an die Stelle der Elektrode in das Bestrahlungsgefäß gesetzt und bestrahlt (Bestrahlungszeiten 15-90 Sekunden; bestrahlte Fläche $1 \times 2,5 \text{ cm}$). Aus der pro Zeiteinheit gebildeten Fe^{2+} -Menge ($7,67 \mu\text{mol/Minute}$; Fe^{2+} -Bestimmung mit 1.10.-Phenanthrolin, s. Kap. 15.2.) ließ sich der Photonenfluß berechnen. Die Lichtintensität der Lampe lag bei $16,7 \text{ mWatt/cm}^2$ für $\lambda = 366 \text{ nm}$ ($2,536 \cdot 10^{-6} \text{ Mol Quanten/Minute} \cdot \text{cm}^2$).

Die elektrochemischen Messungen wurden unter Rühren durchgeführt. Die Rührgeschwindigkeit war konstant. Bei Messungen, die in einer bestimmten Gasatmosphäre ohne Rühren durchgeführt werden sollten, wurde der Elektrolyt vorher mit dem entsprechenden Gas gespült und während der Messung wurde das Gas über die Lösung geleitet.

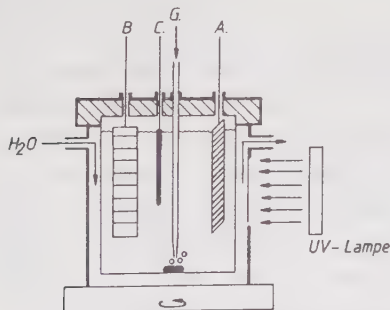


Abb. 1.14. Versuchsanordnung

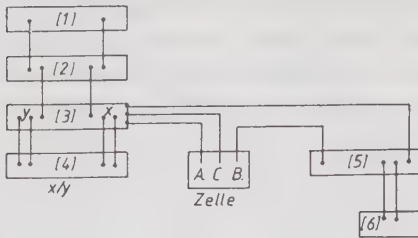
A. TiO_2 -Elektrode; B. Platin-Gegenelektrode; C. SCE-Referenzelektrode; G. Gaseinlaß

Zur Aufnahme von Strom-Potentialkurven (Blockschema I) wurden die Elektroden an einen Potentiostaten (3) (Wenking LB 75 H) der Firma Göttingen angeschlossen. Die Strom-Potentialkurven wurden ausgehend von negativen Potentialen in Richtung positiver Potentiale aufgenommen. Ein Scan-Generator (2) (Wenking VSG 72) derselben Firma regelte die Vorschubgeschwindigkeit und über einen Integrator (5) (Wenking SS I 70) konnte im Bedarfsfall die während einer Messung geflossene Ladung ermittelt und auf einem Kompensationsschreiber (6) aufgezeichnet werden. Zur Kontrolle und exakteren Einstellung der angelegten Spannung wurde diese zusätzlich auf einem Digitalmultimeter (1) der Firma Kontron-Electronic (DMM 4020 Digital Multimeter) abgelesen. Die Strom-Potentialkurven wurden auf einem x/y-Schreiber (4) der Firma Houston Instrument

(Omnigraphic 2000 Recorder) aufgezeichnet.

Zur Aufnahme der Ströme gegen die Zeit (y/t) bei konstantem äußeren Potential wurde mit Hilfe des Scan-Generators das gewünschte Potential eingestellt. Als Kontrolle konnte die Spannung am Digitalmultimeter abgelesen werden. Die fließenden Ströme wurden am Potentiostaten abgegriffen und von einem Schreiber aufgezeichnet.

(I)



(II)

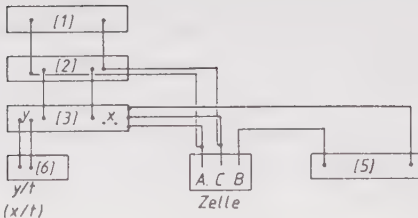


Abb. 1.15. (I) Blockschema für Strom-Potentialmessungen

(II) Blockschema für Strommessungen $(I/t)_{U=0}$ oder Potentialmessungen $(U/t)_{I=0}$

(1) Voltmeter; (2) Scan-Generator; (3) Potentiostat; (4) x/y-Schreiber; (5) Integrator; (6) Schreiber;

A. TiO_2 -Arbeitselektrode; B. Platin-Gegenelektrode; C. SCE-Referenzelektrode; x Potential; y Strom

Teilweise wurden die Potentiale bei offenem Stromkreis auch mit der von Dünwald (51) angegebenen Versuchsanordnung ermittelt.

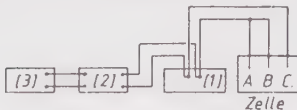


Abb. 1.16. Versuchsanordnung zu Potentialmessungen

A. TiO_2 -Arbeitselektrode; B. Platin-gegenelektrode; C. SCE-Referenzelektrode; (1) Digitalmultimeter; (2) Verstärker; (3) Schreiber

Die Elektroden werden hierbei direkt an ein Digitalvoltmeter angeschlossen. Über einen Verstärker, der zur Stabilisierung der Spannung dient, wird diese zu einem Schreiber weitergeleitet. Diese Anordnung wurde vor allem bei Langzeit-Potentialmessungen verwendet.

1.3. Verwendete Materialien und Geräte

Chemikalien

Das verwendete Titandioxid der Firma Degussa (Anatas, P 25 Lieferung V) wird durch Flammenhydrolyse von TiCl_4 hergestellt. Es hat eine spezifische Oberfläche von $46 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist geringfügig mit Cl^- verunreinigt (ca. $12 \mu\text{mol/g}$). Die Gesamtmenge der Oberflächen-Hydroxylgruppen beträgt $490 \mu\text{mol/g}$ (53). Der Anatasanteil dieses Präparates liegt bei ca. 75 %. Eine Teilchengrößenverteilung zeigt ein Maximum bei 60 - 100 nm.

Alle anderen Reagenzien waren analysenreine Substanzen der Firmen Merck, Riedel de Haen und Fluka. Die verwendeten Gase (N_2 , O_2 und H_2) waren nachgereinigte Produkte der Firma Linde.

Geräte

Zur Bestrahlung mit UV-Licht wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH verwendet (Maximum bei 366 nm). Als Quelle für sichtbares Licht wurde eine Reflektorlampe (100 Watt) der Firma Lindner verwendet.

Photometrische Bestimmungen und UV-VIS-Reflexionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer (Typ 555) mit Reflexionszusatz (Ulbricht Kugel) der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Potentiometrische Titrationsen wurden mit einem Titrierautomaten (pH-Meter 26) der Firma Radiometer Kopenhagen ausgeführt.

Sonstige Titrationsen wurden mit Microbüretten der Firma Ströhlein vorgenommen.

1.4. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

I_{ph}	: Photostrom
I_{a}	: anodischer Photostrom
I_{k}	: kathodischer Photostrom
I_{ges}	: Gesamtphotostrom
$I_{\text{a,p}}$	: partieller anodischer Photostrom ($I_{\text{ges}} - I_{\text{d}}$)
$I_{\text{k,p}}$	: partieller kathodischer Photostrom ($I_{\text{ges}} - I_{\text{d}}$)
I_{d}	: Dunkelstrom
I_{p}	: partieller Strom: $I_{\text{p}} < 0 \rightarrow$ anodisch; $I_{\text{p}} > 0 \rightarrow$ kathodisch
I_{max}	: maximaler Photostrom
I_{aus}	: Strom nach Ende der Belichtung (wenn $I_{\text{d}} \neq I_{\text{aus}}$)

$Tr.(+h\nu)$	: Transienten bei Belichtungsbeginn
$Tr.(-h\nu)$	: Transienten bei Belichtungsende
U_d	: Dunkelpotential
U_{ph}	: Photopotential
ΔU	: Potentialdifferenz durch Belichtung mit UV-Licht (Photospannung)
U_{Fl}	: Flachbandpotential (Beginn des partiellen anodischen Photostroms)
$U_{on}(I_k)$	: Potential, bei dem ein kathodischer Dunkelstrom einsetzt
$U_{on}(I_a)$	: Potential, bei dem ein anodischer Dunkelstrom einsetzt
E_c	: Energie des Leitungsbandes
E_{cs}	: Energie des Leitungsbandes an der Oberfläche
E_f	: Fermi-Niveau
μ	: Abstand zwischen E_f und E_c
e	: elektrische Elementarladung
AK	: Ausgangskonzentration (bei Adsorptionsreihen)
EK	: Endkonzentration (Gleichgewichtskonzentration) bei Adsorptionsreihen

Symbole bei Zeichnungen

●	: Defektelektron h^+
⊖	: Elektron
o	: Gleichgewichtsphotostrom bei $(I/t)_U$ -Einzelmessungen
x	: Dunkelstrom bei $(I/t)_U$ -Einzelmessungen

Allgemeine Hinweise

- Sofern es nicht anders angegeben ist, beziehen sich die Potentiale (mV) und Energien (meV) auf eine gesättigte Kalomelektrode (SCE = +241,5 mV/NHE).
- Bei Potentialvergleichen bedeutet: $U_1 < U_2 \rightarrow U_1$ negativer als U_2 ; $U_1 > U_2 \rightarrow U_1$ positiver als U_2
- Die angegebenen Gleichungen für Geraden oder Kurven wurden über eine entsprechende Kurvenanpassung ermittelt. Der "R-Faktor" ist ein Maß für die Güte der Anpassung. Ein Wert von 1,0000 bedeutet vollkommene Übereinstimmung mit der angegebenen Gleichung
- Die angegebenen Standardpotentiale wurden entnommen aus:
W.M. Latimer, oxidation Potentials, Prentice-Hall, Inc. Eglewood Cliffs, N.J. oder
Handbook of Chemistry an Physics, 55th Edition, CRC Press (1974-1975)
- Sofern nicht anders angegeben, ist bei Strom-Potentialkurven die obere Kurve (anodischer Strom) die Photokurve.

2. Versuche mit Platin-Elektroden

Da zur Messung der elektrochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften von TiO_2 dieses auf einer Platin-Elektrode aufgetragen wird, soll zuerst das Verhalten einer reinen Platin-Elektrode untersucht werden. Um sicherzugehen, daß kein TiO_2 auf dem Platin vorhanden ist, werden die Elektroden vor den Messungen mindestens 12 Stunden in konzentrierter Flußsäure gereinigt.

Die Potentiale werden gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen.

SCE = +241.5 mV vs NHE

2.1. Strom-Potentialverhalten von Platin unter Stickstoff

Bei Messung der Gleichgewichtspotentiale einer Platin-Elektrode in H_2O unter Stickstoff ergeben sich folgende, vom pH-Wert des Elektrolyten anhängige Werte:

pH	13	7	3	2	1
U_d (mV)	- 90	+130	+455	+530	+545

Die pH-Werte wurden, ausgehend von einer 0.1m NaClO_4 -Lösung, mit Ba(OH)_2 und HClO_4 eingestellt. Bei Zugabe von Säure oder Base ändert sich das Gleichgewichtspotential U_d schlagartig. Der jeweils neue Wert stellt sich in ungefähr 30 Sekunden ein und bleibt dann konstant.

Als Gegenelektrode wird ebenfalls eine Platin-Elektrode verwendet. Bestrahlt man nun nur die Platin-Arbeitslektrode, so tritt keine Potentialänderung durch Belichtung mit UV-Licht auf. Ein Photoeffekt ist also bei reinem Platin nicht vorhanden.

Die Aufnahme der Strom-Potentialkurven bei unterschiedlichen pH-Werten zeigt, daß der Beginn des Reduktionsstroms $U_{on}(I_k)$ (H_2 -Entwicklung) und des Oxidationsstroms $U_{on}(I_a)$ (O_2 -Entwicklung) pH-abhängig ist. Je kleiner der pH-Wert, desto stärker sind die Potentiale U_{on} in positive Richtung verschoben. Der Beginn des anodischen Stroms ist nicht so genau festlegbar wie der des kathodischen Stroms, da der Anstieg recht langsam erfolgt.

pH	13	7	3	2	1
$U_{on}(I_k)$; (mV)	- 950	- 700	- 300	- 250	- 200
$U_{on}(I_a)$; (mV)	+ 600	+ 950	+1200	+1250	+1300

Die thermodynamische Zersetzungsspannung von H_2O beträgt 1,229 V bei 20 °C. Im vorliegenden Fall beträgt die Zersetzungsspannung, $U_{on}(I_a) - U_{on}(I_k)$, jedoch 1,54 V. Dementsprechend ist am Platin eine Überspannung bezüglich der H_2O -Elektrolyse vorhanden.

Die Potentiale, bei denen die Oxidation einsetzt (z.B. +950 mV bei pH 7) lie-

gen bei positiveren Werten, verglichen mit den thermodynamischen Werten (+581 mV bei pH 7) für die O_2 -Entwicklung.

$$U_{on}(I_a) = 1367 - 59 \text{ pH (mV) bei } 20^\circ\text{C} \quad R = 0,9995$$

$$U_{on}(\text{thermodyn.}) = 987 - 58 \text{ pH (mV) bei } 20^\circ\text{C}$$

Dagegen entsprechen die Potentiale bei denen die Reduktion einsetzt ungefähr den thermodynamischen Werten für die H_2 -Entwicklung aus H_2O (s. Abb. 2.6.).

$$U_{on}(I_k) = -138 - 66 \text{ pH (mV) bei } 20^\circ\text{C} \quad R = 0,9681$$

$$U_{on}(\text{thermodyn.}) = -241 - 58 \text{ pH (mV) bei } 20^\circ\text{C}$$

Es besteht zwar eine Differenz von ca. +100 mV bei $pH < 7$ (bei $pH \geq 7$ ist die Übereinstimmung wesentlich besser), da die gemessenen Werte aber im Vergleich zu den thermodynamischen Werten leicht zu positiveren Potentialen verschoben sind und der Mittelwert der Abweichungen sehr gering ist, kann man davon ausgehen, daß keine Aktivierungsüberspannung für die H_2 -Entwicklung am Platin vorliegt. Dies stimmt auch mit den in der Literatur angegebenen Beobachtungen überein (Aktivierungsenergien am Platin: H_2 -Entwicklung praktisch Null; O_2 -Entwicklung: 290 mV bei pH 0 und +500 mV bei pH 14 (109)).

Demnach ist anzunehmen, daß es sich auch im vorliegenden Fall um eine O_2 -Überspannung an der Platin-Elektrode handelt.

$$\eta_a = 380 \text{ mV} = U_{on}(I_a) - U_{on}(\text{thermodyn.}; O_2/H_2O)$$

Die gemessene Zersetzungsspannung von H_2O (1,54 V) entspricht dem erwarteten Wert von 1,5 - 1,6 V (109).

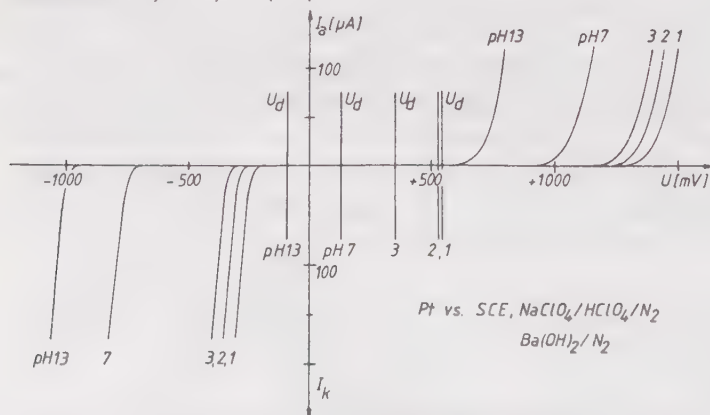


Abb. 2.1. Strom-Potentialkurven von Platin unter Stickstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert
Elektrolyt: pH 7 $NaClO_4$; pH < 7 $HClO_4$; pH > 7 $Ba(OH)_2$; Vorschub: 1 mV/sec

Die Verschiebung der Potentiale, bei denen die Ströme beginnen, beträgt ungefähr 60 mV/pH-Einheit. Dies entspricht der erwarteten Verschiebung von 58 mV pro pH-Einheit bei 20°C , die durch die Änderung der Helmholtzschicht bei pH-

Änderung hervorgerufen wird.

Die Gleichgewichtspotentiale der Pt-Elektrode zeigen mit 56 mV/pH-Einheit die gleiche pH-Abhängigkeit.

$$U_d = +607 - 56 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,9695$$

Eine Belichtung mit UV-Licht hat keinerlei Einfluß auf den Verlauf der Strom-Potentialkurven von Platin. Dagegen ruft eine Zugabe von Sauerstoff eine starke Änderung des Strom-Potentialverhaltens von Platin hervor.

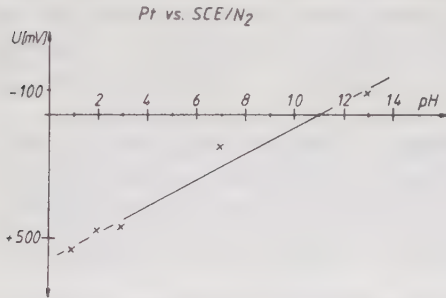


Abb. 2.2. pH-Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von Platin unter Stickstoff

2.2. Strom-Potentialverhalten von Platin unter Sauerstoff

Die Gleichgewichtspotentiale einer Platin-Elektrode unter Sauerstoff liegen, in Abhängigkeit vom pH-Wert, bei:

pH	13	7	3	2	1
U_d (mV)	- 40	+195	+510	+575	+685

Diese Werte sind im Vergleich zu den unter Stickstoff gemessenen Werten um durchschnittlich +54 mV verschoben. Im stark sauren Bereich (pH 1) beträgt die Verschiebung +140 mV. Der jeweils neue Wert stellt sich nach Zugabe von Sauerstoff innerhalb von 15 Sekunden ein. Bei erneuter Zugabe von Stickstoff wird der ursprüngliche Wert in ungefähr 15 Minuten erreicht. Eine Bestrahlung der Pt-Arbeits-elektrode führt auch unter Sauerstoff zu keiner Potential-änderung.

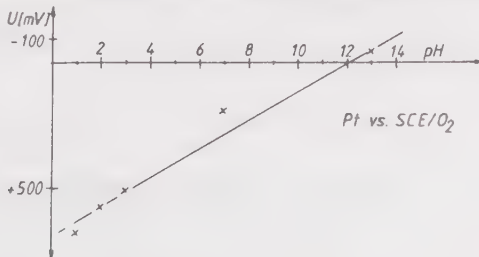


Abb. 2.3. pH-Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von Platin unter Sauerstoff

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtspotentiale unter Sauerstoff beträgt ungefähr 60 mV/pH-Einheit.

$$U_d = 697 - 60 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,9695$$

Im Prinzip ist die Gerade, verglichen mit der unter Stickstoff ermittelten, zu positiveren Potentialen parallelverschoben.

Der Beginn des Reduktions- und Oxidationsstroms, der sich aus den Strom-Potentialkurven ergibt, liegt in Abhängigkeit vom pH-Wert bei:

pH	13	7	3	2	1
$U_{on}(I_k); \text{ (mV)}$	- 75	+ 100	+ 450	+ 500	+ 550
$U_{on}(I_a); \text{ (mV)}$	+ 600	+ 950	+1200	+1250	+1300

Die Strom-Potentialkurven entsprechen bei Potentialen, die positiver als das Gleichgewichtspotential sind, den unter Stickstoff gemessenen Kurven. Es ist ebenfalls eine Überspannung bezüglich der Sauerstoffentwicklung vorhanden. Der Beginn des kathodischen Stroms aber ist unter Sauerstoff im Schnitt um +755 mV verschoben.

Damit kann es sich beim kathodischen Strom nicht um eine Reduktion von H^+ zu H_2 handeln, da dies bei den gemessenen Potentialen unmöglich ist. Vielmehr scheint der zugegebene Sauerstoff am Platin reduziert zu werden. Die Sauerstoffreduktion kann entweder zu OH^-/H_2O oder aber zu H_2O_2 führen.

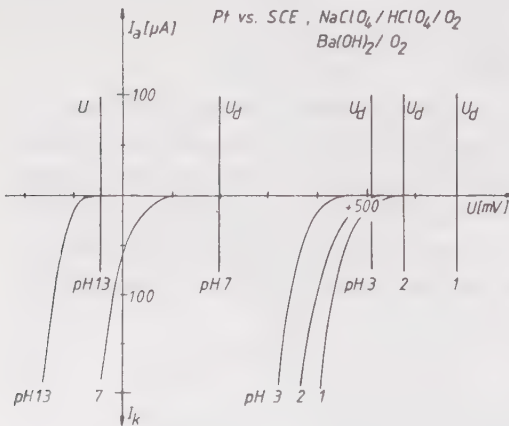
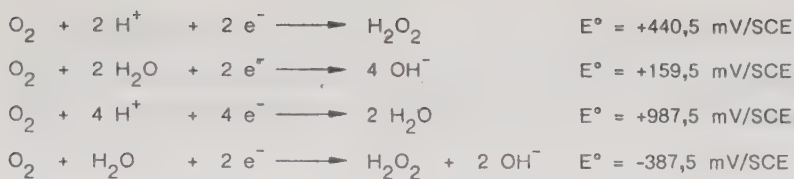


Abb. 2.4. Strom-Potentialkurven von Platin unter Sauerstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert
Elektrolyt : pH 7 NaClO₄; pH < 7 HClO₄; pH > 7 Ba(OH)₂; Vorschub: 1 mV/sec



Bei der Reduktion von O_2 zu H_2O_2 und der Oxidation von H_2O zu O_2 ergibt sich eine thermodynamische Zersetzungsspannung von 547 mV. Die tatsächlich gefundenen Werte liegen bei ca. 755 mV. Es könnte also eine Reduktion des Sauerstoffs stattfinden.

Man kann annehmen, daß die Konzentration an gebildetem H_2O_2 sehr gering ist. Unter der Berücksichtigung der Änderung des Redoxpotentials von $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ durch eine sehr geringe H_2O_2 -Konzentration (Minimalkonzentration ungefähr 10^{-6}m) entsprechen die gefundenen Potentiale den thermodynamischen Werten. Es wäre nahezu keine Überspannung für die H_2O_2 -Entwicklung vorhanden.

$$U_{\text{on}}(\text{thermodyn.}) = 615 - 58 \text{ pH (mV)} \quad \text{für } (\text{H}_2\text{O}_2) = 10^{-6}\text{m}$$

$$U_{\text{on}}(I_k) = 590 - 56 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,9517$$

Andererseits ist aber auch eine gleichzeitige Reduktion von O_2 zu H_2O und Oxidation von H_2O zu O_2 möglich. Die gefundenen Werte ergeben dann eine Überspannung für die Sauerstoffreduktion von $\eta_k = -380 \text{ mV}$. Die kathodische Überspannung, η_k , entspricht dann ungefähr der anodischen Überspannung η_a .

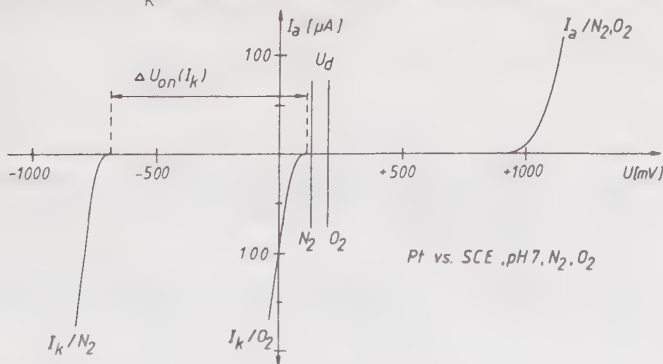


Abb. 2.5. Strom-Potentialkurve von Platin unter Stickstoff und Sauerstoff
Elektrolyt: 0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec

$$\eta_k = U_{\text{on}}(I_k) - U_{\text{on}}(\text{thermodyn.}; \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = -380 \pm 63 \text{ mV}$$

$$\eta_a = U_{\text{on}}(I_a) - U_{\text{on}}(\text{thermodyn.}; \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = +374 \pm 8 \text{ mV}$$

$$U_{\text{on}}(\text{thermodyn.; } \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 987.5 - 58 \text{ pH (mV)}$$

$$U_{\text{on}}(I_a) = 1397 - 59 \text{ pH (mV)}$$

Da die Reduktion von O_2 zu H_2O einen 4-Elektronenschritt darstellt, erscheint die Reduktion zu H_2O_2 wahrscheinlicher.

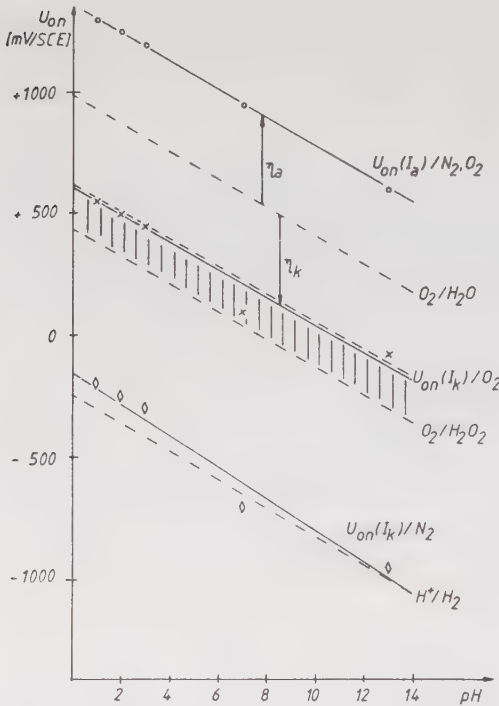


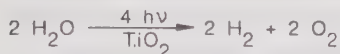
Abb. 2.6. pH-Abhängigkeit der Potentiale für die H_2O -Zersetzung an einer Platin-Elektrode

- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$; Bereichangabe für $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
- H^+/H_2 : thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für H^+/H_2
- $U_{\text{on}}(I_a)$: gemessenes Potential, bei dem ein anodischer Strom unter N_2 und O_2 einsetzt
- ×— $U_{\text{on}}(I_k)$: gemessenes Potential, bei dem ein kathodischer Strom unter O_2 einsetzt
- ◇— $U_{\text{on}}(I_k)$: gemessenes Potential, bei dem ein kathodischer Strom unter N_2 einsetzt

3. H_2O -Photolyse an TiO_2

Da sämtliche elektrochemischen Versuche im wässrigen Medium durchgeführt werden, ist es nötig, zuerst die H_2O -Photolyse an TiO_2 unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu untersuchen.

Auf Grund seiner photochemischen Eigenschaften vermag TiO_2 Wasser in O_2 und H_2 zu spalten. Diese Art der Umsetzung von Lichtenergie in chemische Energie ist Gegenstand vieler Untersuchungen (17,20,23,31,54). Man nimmt an, daß die photochemisch erzeugten Defektelektroden die Oberflächen-Hydroxylgruppen zu OH-Radikalen und weiter zu O_2 oxidieren, während die Elektronen im Leitungsband die Protonen zu H_2 reduzieren (17,55).



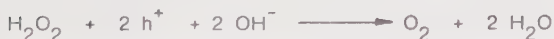
Der bei dieser Reaktion entstehende Sauerstoff spielt eine entscheidende Rolle bezüglich weiterer Photoreaktionen am TiO_2 , die unter Umständen bis zur Bildung von H_2O_2 führen (17,55-57).



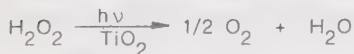
Andererseits kann H_2O_2 auch durch Oxidation der Hydroxylgruppen entstehen (56).



Die weitere Oxidation des H_2O_2 kann dann bei genügend hoher Konzentration zu O_2 führen (17,56).



Außerdem darf man den katalytischen Zerfall von H_2O_2 an belichtetem TiO_2 nicht außer acht lassen. Vor allem bei höheren H_2O_2 -Konzentrationen kommt es zu einer starken O_2 -Entwicklung durch Disproportionierung von H_2O_2 .



Die Reduktion von H_2O_2 durch die Elektronen des Leitungsbandes ist ebenfalls möglich.



Wie man sieht, beinhaltet also allein die H_2O -Photolyse eine Fülle von Reaktionsmöglichkeiten.

Um ein genaueres Bild der Reaktion von H_2O bei UV-Lichtbestrahlung unter den gegebenen Bedingungen zu erhalten, wurde das System " H_2O " unter N_2 und O_2 bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht.

3.1. Versuche im System H_2O unter Stickstoff

3.1.1. Potentialmessungen bei neutralem pH

Eine mit TiO_2 belegte TiO_2 -Elektrode besitzt in H_2O ohne Bestrahlung mit UV-Licht ein Gleichgewichtspotential U_d von $+85 \pm 55$ mV. Da reines H_2O eine zu geringe Leitfähigkeit besitzt, wird dem System NaClO_4 oder K_2SO_4 (jeweils 0.1m) als Leitsalz zugesetzt. Dieser Wert U_d entspricht dem Gleichgewichtspotential von reinem Platin unter denselben Reaktionsbedingungen. Bei Bestrahlung mit UV-Licht stellt sich ein anderes Potential am TiO_2 ein, bedingt durch die Änderung der Bandverbiegung. Die so entstehende Potentialdifferenz beträgt -720 ± 100 mV. Reines Platin zeigt keine Potentialänderung durch Belichtung mit UV-Licht.

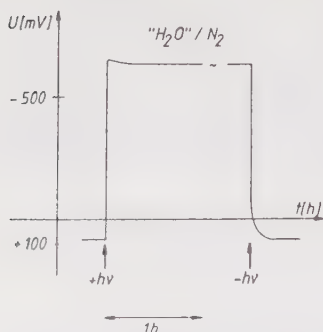


Abb. 3.1. Potentialänderung von TiO_2 bei neutralem pH durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: 0.1m NaClO_4 oder 0.1m K_2SO_4

Die im System " H_2O " gemessenen Potentiale werden als Vergleichswerte benutzt, um eine Verhaltensänderung der TiO_2 -Elektrode bei Zusatz anderer Salze zu verdeutlichen. Aus diesem Grund stellen die angegebenen Werte die Mittelwerte aus einer ganzen Reihe von Messungen dar, da jeweils vor Zugabe eines Salzes das System H_2O gemessen wurde. Außerdem geben die Durchschnittswerte einen Einblick in den Fehlerbereich der durchgeführten Messungen. Bei der Potentialdifferenz liegt der Fehler bei ca. 14%. Die gemessenen Photopotentiale

von -635 ± 80 mV sind über mehrere Stunden stabil und nach Beendigung der Bestrahlung stellt sich wieder das anfängliche Gleichgewichtspotential ein. Somit sind NaClO_4 und K_2SO_4 photochemisch stabile Elektrolyte und als Leitsalze geeignet. Es findet weder eine pH-Änderung des Elektrolyten noch eine Zersetzung des Salzes bei Bestrahlung statt.

3.1.2. Strom-Potentialmessungen bei neutralem pH

TiO_2 zeigt im Dunkeln dasselbe Strom-Potentialverhalten wie reines Platin. Bei Potentialen negativer als -700 mV wird H_2O zu H_2 reduziert und bei Potentialen positiver als +600 mV beginnt langsam die Oxidation von H_2O zu O_2 . Die Potentialdifferenz entspricht annähernd der thermodynamischen Zersetzungsspannung von H_2O . TiO_2 besitzt also nur eine sehr geringe Überspannung bezüglich der H_2O -Zersetzung. Im Zwischenbereich fließt kein oder nur ein sehr geringer Dunkelstrom, so daß auftretende Photoströme gut messbar sind. Der anodische Photostrom beträgt ca. $-50 \mu\text{A}$. Dieser Wert stellt einen Vergleichswert für andere Elektrolyssysteme dar.

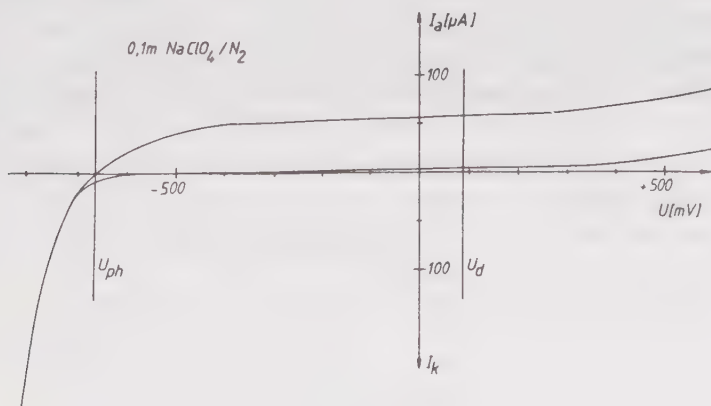


Abb. 3.2. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec

Um festzustellen, ab welchem Potential eine Stromänderung durch Belichtung einsetzt, wird der Strom bei unterschiedlichen von außen angelegten Potentialen mit und ohne Belichtung gegen die Zeit gemessen. Bei dieser $(I/t)_U$ -Einzelmessung stellt man fest, daß bereits bei Potentialen, die negativer als das

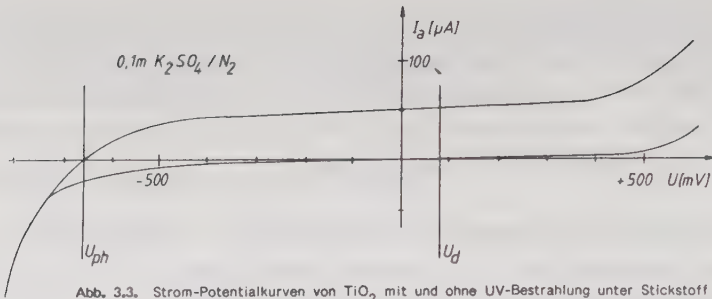


Abb. 3.3. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$; Vorschub: $2,5\text{ mV/sec}$

Photopotential sind, ein Photoeffekt vorhanden ist. Der partielle anodische Photostrom, der sich aus der Differenz zwischen Gleichgewichtsdunkelstrom und Gleichgewichtsphotostrom ergibt, setzt bei ca. -825 mV ein. Dieser Wert entspricht dem Flachbandpotential U_{Fl} von TiO_2 in H_2O .

Aus dem Auftreten anodischer Transienten zu Belichtungsbeginn in Abhängigkeit von der Polarisation der Elektrode kann man wie gesagt die Lage des Flachbandpotentials abschätzen. Man muß dabei aber beachten, daß man elektrochemisch immer das Fermi-Niveau des Halbleiters mißt (Abstand μ zwischen E_f und E_c im Normalfall $0,1$ bis $0,2\text{ eV}$). Dementsprechend ist bei konstantem Abstand μ das Flachbandpotential ca. 100 mV negativer als das gemessenen Potential. Da aber der Abstand μ durch p-Dotierung eines n-Halbleiters und unter Umständen auch durch Ladungsübergänge vom Halbleiter zu Oberflächenzuständen verändert werden kann, wird das gemessene Potential in der vorliegenden Arbeit als Flachbandpotential bezeichnet.

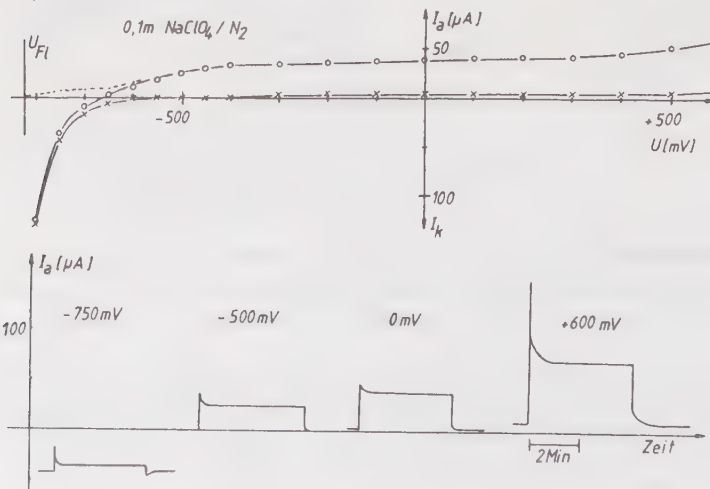


Abb. 3.4. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $0,1\text{m NaClO}_4$

Bei Vergleich der $(I/t)_U$ -Messung mit der I/U -Kurve zeigt sich, daß der Gleichgewichtsphotostrom, der sich aus den Einzelmessungen ergibt, etwas geringer ist. Durch konstante Änderung von dU/dt liegt der Gesamtstrom immer etwas über dem Gleichgewichtsstrom. Bei plötzlichen Potentialänderungen stellt man ein Überschießen des Stroms fest, bevor sich der Gleichgewichtswert einstellt, und zwar in anodischer Richtung wenn $\Delta U > 0$ und in kathodischer Richtung wenn $\Delta U < 0$. Das Überschießen des Stroms ist umso größer, je größer die Potentialänderung ist. Das bedeutet, daß selbst bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/sec dieser Effekt bemerkbar ist und sich in einer Erhöhung des Gesamtstroms widerspiegelt.

Zu Beginn der Belichtung, $(I/t)_U$, ist jeweils ein leichtes Überschießen des anodischen Photostroms zu beobachten (anodischer Transient), das sich in Richtung positiverer Potentiale verstärkt. Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf einer Oxidation von adsorbierten Spezies am TiO_2 . Nach Abreaktion wird die Höhe des Gesamtphotostroms durch weitere Adsorption und Abreaktion von H_2O zu O_2 bestimmt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre folgende. Da sich die anodischen Transienten ab $U > +600$ mV verstärken, könnte der ab diesem Potential gebildete Sauerstoff die Ursache sein. Eventuell senkt die parallel mögliche Reaktion von O_2 zu O_2^- o.ä. den anodischen Gesamtstrom. In diesem Potentialbereich sind die Bänder des TiO_2 schon extrem stark verbogen, so daß die Elektronen im Leitungsband durch die sehr dünne Randschicht durchtunneln könnten.

Bei Vergleich der beiden Leitsalze $NaClO_4$ und K_2SO_4 stellt man keinen wesentlichen Unterschied der I/U -Kurven, I_d , I_{ph} und U_{Fl} fest. Lediglich beim partiellen Gleichgewichtsphotostrom liegen die Werte in K_2SO_4 etwas niedriger.

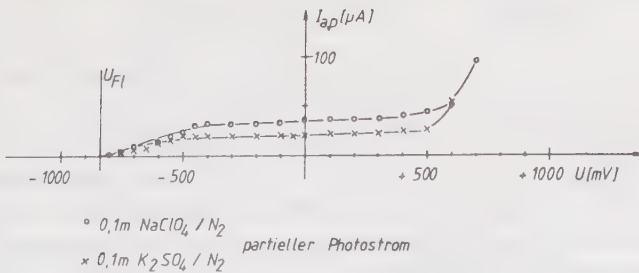


Abb. 3.5. Partieller Photostrom von TiO_2 bei neutralem pH

3.1.3. Potentialmessungen im sauren Milieu

Bei Zugabe von HClO_4 zu einer 0.1m NaClO_4 -Lösung verschiebt sich das Dunkelpotential U_d einer TiO_2 -Elektrode in positiver Richtung. Die Verschiebung beträgt $+275\text{ mV}$ bei einer pH-Änderung von pH 7 zu pH 2 und $+420\text{ mV}$ bei einer Änderung von pH 7 zu pH 1.

Da zur Kontrolle vor jeder Messung das Potentialverhalten der TiO_2 -Elektrode in " H_2O " gemessen wurde, wurden die pH-Werte durch Zugabe definierter Mengen konzentrierter HClO_4 eingestellt und berechnet. Teilweise wurden auch HClO_4 -Lösungen, deren pH-Werte gemessen wurden, direkt als Elektrolytlösungen verwendet. Dabei ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede.

Die gemessenen Photopotentiale U_{ph} werden parallel zu den U_d -Werten durch Zugabe von Säure in positiver Richtung verschoben. Die durch Belichtung entstehende Potentialdifferenz ΔU_{ph} bleibt annähernd konstant.

pH	7	2	1
ΔU_{ph} (mV)	-755	-730	-780
U_d (mV)	+ 90	+365	+510
U_{ph} (mV)	-665	-365	-350

Die Potentialverschiebung $\Delta U > 0$ bei $\Delta \text{pH} < 0$ entspricht der bekannten Verschiebung des Flachbandpotentials von TiO_2 durch pH-Änderung.

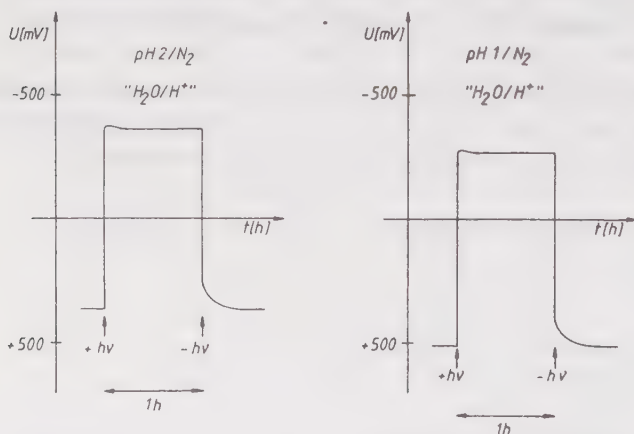


Abb. 3.6. Potentialänderung von TiO_2 im sauren Milieu durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
 Elektrolyt: $0.01\text{m HClO}_4/0.1\text{m NaClO}_4$, pH 2
 $0.1\text{m HClO}_4/0.1\text{m NaClO}_4$, pH 1

Die gegen die Zeit gemessenen Potentialkurven zeigen, daß sich die Gleichgewichtspotentiale schnell einstellen und über längere Zeit konstant bleiben. Die

Kurvenform ist im sauren Milieu mit der im System " H_2O " identisch. Dementsprechend stellt auch das System $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ einen photochemisch stabilen Elektrolyten dar und ist als Vergleichswert für Messungen anderer Salze im sauren pH-Bereich geeignet.

3.1.4. Strom-Potentialmessungen im sauren Milieu

Die Dunkelkurve einer TiO_2 -Elektrode hat im sauren Milieu die gleiche Form wie in reiner NaClO_4 -Lösung unter denselben Reaktionsbedingungen. Die Kurven verschieben sich mit kleiner werdendem pH-Wert in Richtung positiverer Potentiale. Der Beginn des Oxidationsstroms und des Reduktionsstroms, U_{on} , liegt für pH 2 bei ca. +900 mV und -350 mV und für pH 1 bei ca. +1000 mV und -250 mV. Sowohl die Sauerstoffentwicklung als auch die Wasserstoffentwicklung setzt mit kleinerem pH-Wert wie erwartet bei positiveren Potentialen ein. Die Potentialdifferenz zwischen kathodischem und anodischem Dunkelstrom liegt bei 1250 mV und entspricht der thermodynamischen Zersetzungsspannung von Wasser.

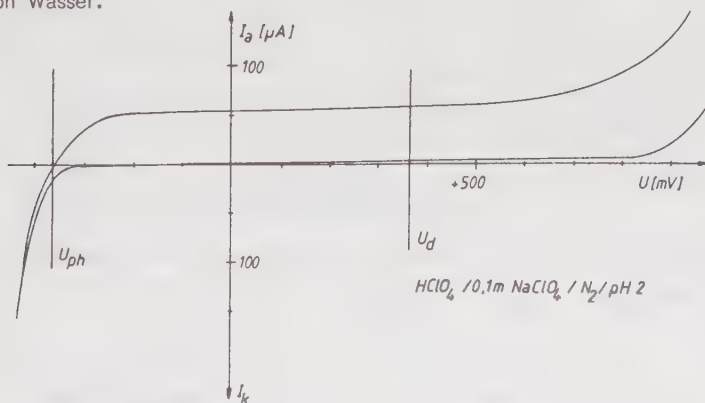


Abb. 3.7. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,01m HClO_4 /0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec

Die gemessenen anodischen Photoströme liegen wie bei NaClO_4 in derselben Größenordnung von $-50 \mu\text{A}$.

Die partiellen Gleichgewichtsphotoströme, die sich aus den $(I/t)_U$ -Messungen ergeben, sind etwas geringer. Der partielle anodische Photostrom beginnt bei -500 mV (pH 2) und -350 mV (pH 1). Diese Werte entsprechen dem jeweiligen Flachbandpotential U_{F} . Wie schon bei neutralem pH beobachtet wurde, treten auch hier anodische Transienten zu Belichtungsbeginn auf, die sich in Richtung positiverer Potentiale verstärken.

Betrachtet man die gemessenen Potentiale von TiO_2 im System $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$

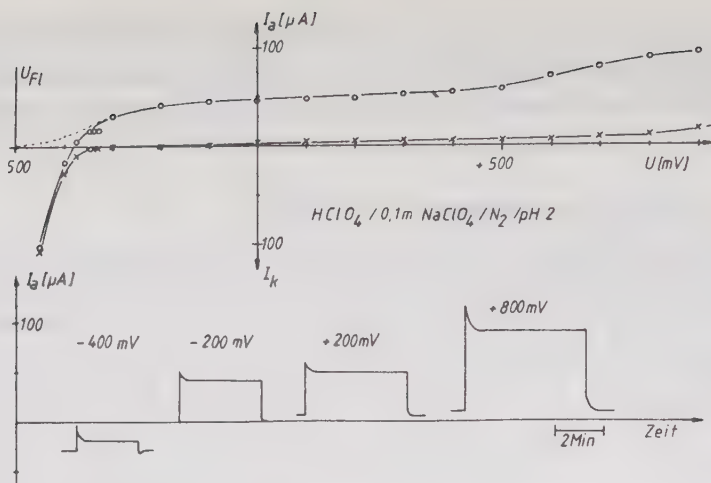


Abb. 3.8. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,01m $HClO_4$ /0,1m $NaClO_4$

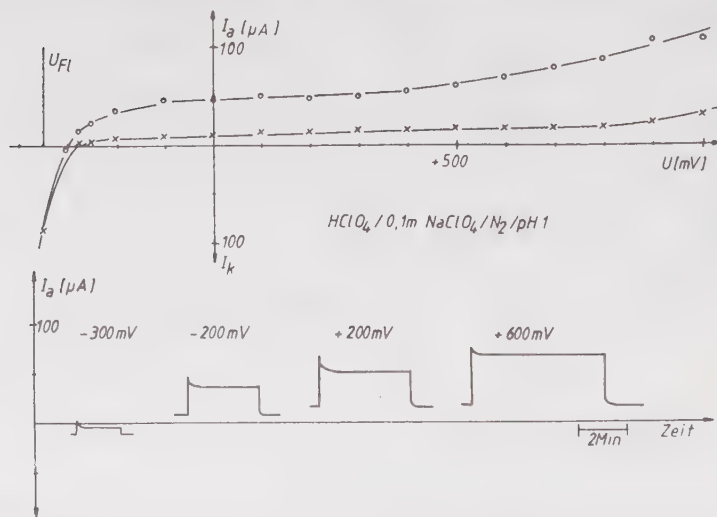


Abb. 3.9. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1m $HClO_4$ /0,1m $NaClO_4$

als Funktion des pH-Wertes, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit.

$$U_d = +539 - 65 \text{ pH (mV)}$$

$$R = 0,9641$$

$$U_{ph} = -220 - 64 \text{ pH (mV)}$$

$$R = 0,9942$$

$$U_{FI} = -310 - 75 \text{ pH (mV)}$$

$$R = 0,9753$$

Die Geraden von U_d , U_{ph} , und U_{FI} sind annähernd parallelverschoben und

besitzen eine durchschnittliche Steigung von -68 mV/pH-Einheit. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem erwarteten Wert von -58 mV/pH-Einheit überein.

pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	U_{Fl} (mV)
7	+ 90	-665	-825
2	+365	-365	-500
1	+510	-270	-350

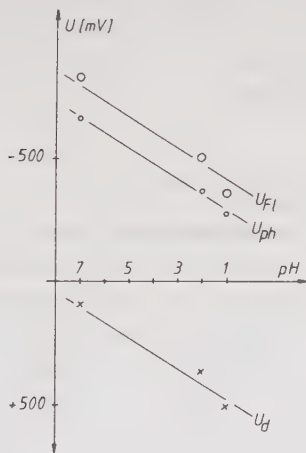


Abb. 3.10. pH-Abhängigkeit der Potentiale von TiO_2 im System $HClO_4/NaClO_4$ unter Stickstoff

3.1.5. Potentialmessungen im alkalischen Milieu

Durch Zugabe einer Base ($Ba(OH)_2$ oder $NaOH$) zu einer $NaClO_4$ -Lösung wird das Dunkelpotential von TiO_2 zu negativeren Potentialen verschoben. Die Verschiebung beträgt -140 mV bei einer Änderung von pH 7 zu pH 11 und -260/-240 mV bei einer Änderung von pH 7 zu pH 13. Dieselbe Verschiebung wird auch ohne Anwesenheit von $NaClO_4$ beobachtet, d.h. bei Messung von reiner $Ba(OH)_2$ - oder $NaOH$ -Lösung.

Die bei Belichtung gemessenen jeweiligen Photopotentiale stellen sich schnell ein und bleiben längere Zeit konstant, wie die Potentialmessungen gegen die Zeit zeigen.

pH	7	11	13	
ΔU_{ph} (mV)	-755	-775	-810/-760 *	
U_d (mV)	+ 90	- 50	-180/-160 *	
U_{ph} (mV)	-665	-825	-990/-920 *	* : NaOH

Die TiO_2 -Elektrode verhält sich in $Ba(OH)_2$ - und $NaOH$ -Lösung gleich. Es ist allerdings zu beachten, daß die Natronlauge völlig frei von Carbonat sein muß,

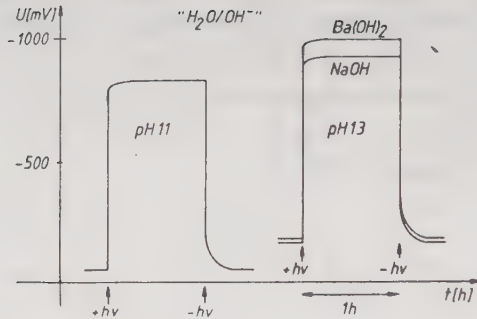


Abb. 3.11. Potentialänderung von TiO_2 im alkalischen Milieu durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-3}\text{m Ba(OH)}_2/0.1\text{m NaClO}_4$, pH 11
 $0.1\text{m Ba(OH)}_2/0.1\text{m NaClO}_4$ oder $0.1\text{m NaOH}/0.1\text{m NaClO}_4$, pH 13

da bei Anwesenheit von Carbonat die Photopotentiale wesentlich geringer sind (s. Kap. 5.). Unter dieser Bedingung ist der Zusatz von NaOH oder Ba(OH)_2 geeignet, um das Verhalten von TiO_2 bei Belichtung im basischen Milieu zu untersuchen (bei Ba(OH)_2 ist wegen der Bildung von festem BaCO_3 die Störung durch CO_3^{2-} nicht gegeben). Die Versuche können als Vergleichsmessungen herangezogen werden, um die Verhaltensänderung durch Zusatz anderer Salze im basischen Bereich zu bestimmen.

3.1.6. Strom-Potentialmessungen im alkalischen Milieu

Die Dunkelkurven der TiO_2 -Elektroden im basischen Bereich entsprechen in ihrem Verlauf den in " H_2O " gemessenen Kurven. Sie sind lediglich zu negativen Potentialen parallelverschoben.

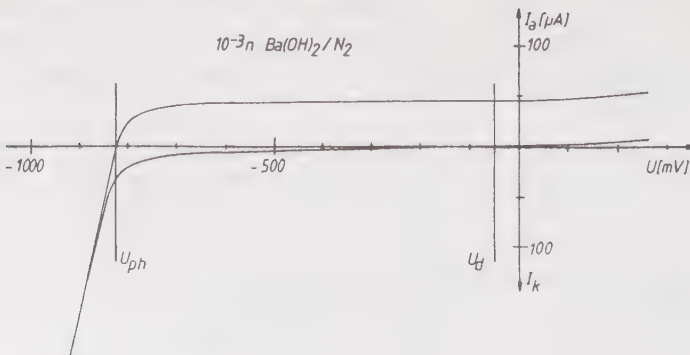


Abb. 3.12. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-3}\text{m Ba(OH)}_2/0.1\text{m NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec

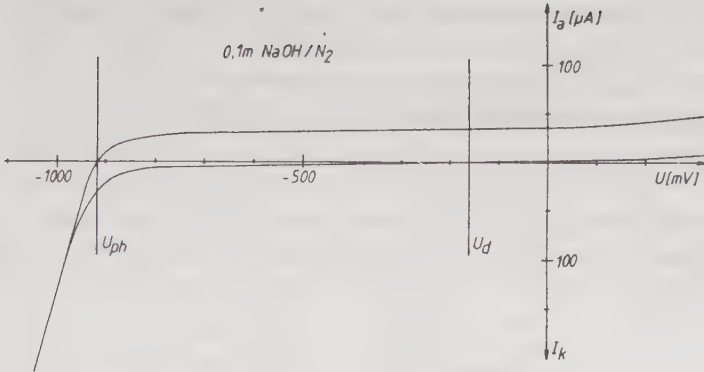


Abb. 3.13. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m NaOH/0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec

Der Reduktionsstrom beginnt bereits bei -800 mV (pH 11) und -900/-1000 mV (pH 13; 0,1m NaOH/0,1m Ba(OH)_2). Ein Oxidationsstrom kann ab +400 mV (pH 11) und +300 mV (pH 13) festgestellt werden. Die gemessenen anodischen Photoströme liegen größenordnungsmäßig bei -35 bis -50 μA . Durch Zusatz einer Base wird also die Höhe des anodischen Photostroms kaum beeinflusst. Bei Messung der Gleichgewichtsphotoströme, $(I/t)_U$, erkennt man, daß der partielle Photostrom bei -875 mV (pH 11) und -1090/-1030 (pH 13; 0,1m Ba(OH)_2 /0,1m NaOH) beginnt. Damit ist der jeweilige Wert des Flachbandpotentials der TiO_2 -Elektrode annähernd bestimmt.

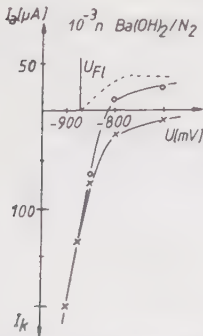


Abb. 3.14. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 10^{-3}m Ba(OH)_2 /0,1m NaClO_4

NaOH und Ba(OH)_2 (jeweils 0,1m) liefern annähernd die gleichen Strom-Potential-

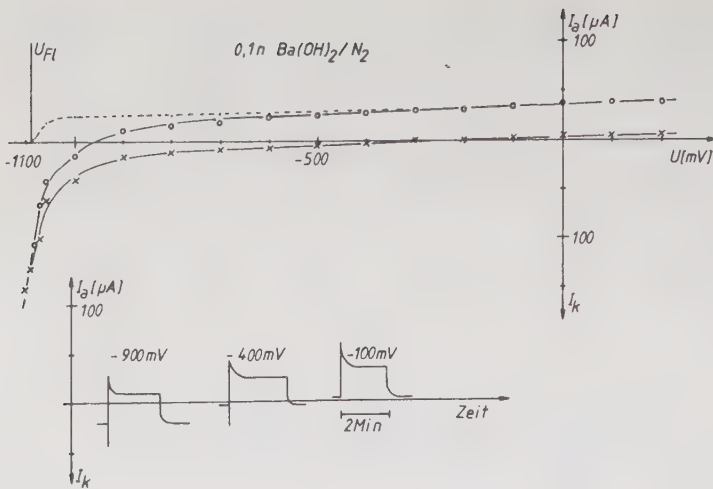


Abb. 3.15. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte (I/t); Elektrolyt: $0,1n Ba(OH)_2 / 0,1n NaClO_4$

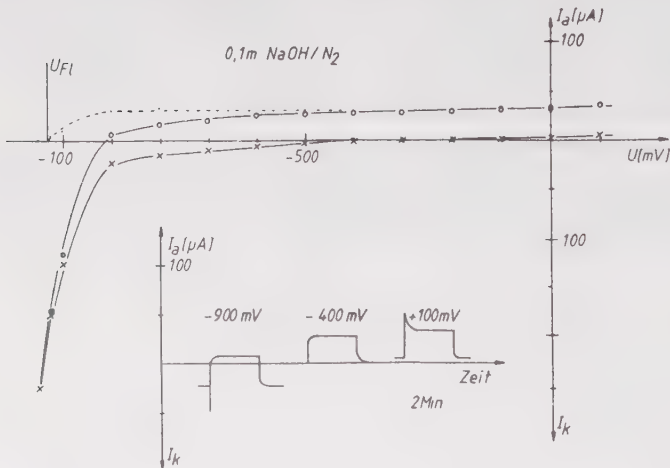


Abb. 3.16. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte (I/t); Elektrolyt: $0,1n NaOH / 0,1n NaClO_4$

kurven, nur die durch Belichtung entstehende Potentialdifferenz ist in NaOH etwas geringer. Betrachtet man die einzelnen gegen die Zeit gemessenen Strom-Potentialkurven, so fällt auf, daß bei sehr negativen Potentialen zu Beginn

der Belichtung eine Stromspitze in kathodischer Richtung auftritt, die bei weniger negativen Potentialen verschwindet. Anodische Transienten sind nur relativ schwach ausgeprägt, verstärken sich aber bei positiveren Potentialen, wie es auch bei Messungen im neutralen pH-Bereich beobachtet wurde. Die kathodischen Transienten könnten mit Spuren von anwesendem Carbonat zusammenhängen, da in carbonathaltigen Lösungen starke kathodische Transienten auftreten (s. Kap. 5.).

Bei Auftragung der gemessenen Dunkel-, Photo- und Flachbandpotentiale gegen die pH-Werte ergibt sich wie bei Messungen im sauren Milieu auch im alkalischen Milieu eine lineare Abhängigkeit.

$$U_d = +402 - 43 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,9776$$

$$U_{ph} = -318 - 48 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,9447$$

$$U_{Fl} = -524 - 39 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,7808$$

Die Geraden haben eine Steigung von ca. -45 mV/pH-Einheit.

pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	U_{Fl} (mV)
7	+ 90	-665	- 825
11	- 50	-825	- 875
13	-180	-990	-1090
13*	-160	-920	-1030

* = 0.1m NaOH

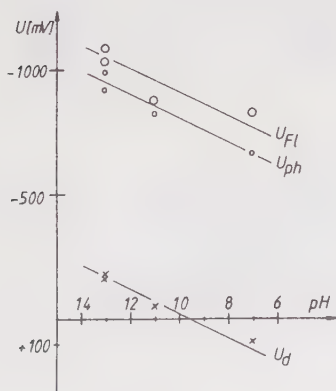


Abb. 3.17. pH-Abhängigkeit der Potentiale von TiO_2 im System " $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ " unter Stickstoff

3.1.7. pH-Abhängigkeit der Dunkelströme unter Stickstoff

Betrachtet man die anodischen und kathodischen Dunkelströme, die sich bei Aufnahme einer Strom-Potentialkurve von TiO_2 in wässrigem Medium ergeben, so stellt man fest, daß die Potentiale, bei denen die Reduktionsreaktion einsetzt, gut mit den thermodynamischen Werten für die H_2 -Entwicklung aus H_2O beim entsprechenden pH-Wert übereinstimmen. Als $U_{\text{on}}(I_k)$ - und $U_{\text{on}}(I_a)$ -Werte werden jeweils die Potentiale genommen, bei denen der kathodische oder anodische Dunkelstrom stark ansteigt.

$$U_{\text{on}}(I_k) = -233,0 - 55 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,9731$$

$$U_{\text{on}}(\text{thermodyn.}) = -241,5 - 58 \text{ pH (mV)} \quad \text{für } \text{H}^+/\text{H}_2$$

Es ergibt sich nahezu die gleiche Abhängigkeit wie bei einer Platin-Elektrode.

Dagegen beginnen die anodischen Dunkelströme einer TiO_2 -Elektrode bei negativeren Potentialen als bei Platin. Die Überspannung für die O_2 -Entwicklung aus H_2O ist geringer. Die Potentiale entsprechen nahezu den thermodynamischen Werten.

$$U_{\text{on}}(I_a) = +1029,0 - 57 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,9945$$

$$U_{\text{on}}(\text{thermodyn.}) = + 987,5 - 58 \text{ pH (mV)} \quad \text{für } \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$$

pH	1	2	7	11	13
$U_{\text{on}}(I_k); \text{ (mV)}$	- 250	- 350	- 700	- 800	- 950
$U_{\text{on}}(I_a); \text{ (mV)}$	+1000	+ 900	+ 600	+ 400	+ 300

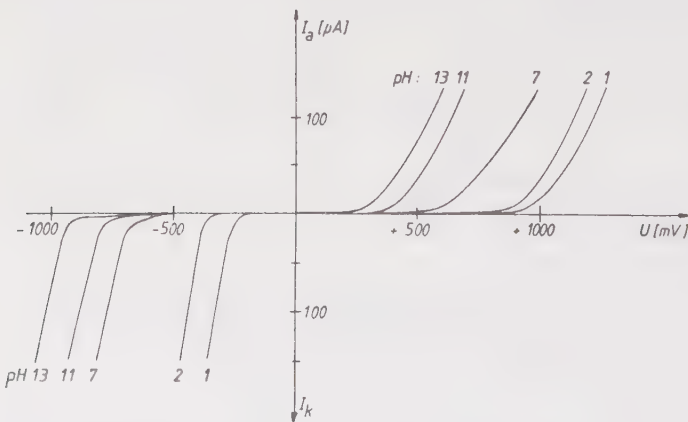


Abb. 3.18. Strom-Potentialkurven von TiO_2 ohne Belichtung unter Stickstoff

Elektrolyt: pH 7 NaClO_4 ; pH < 7 HClO_4 ; pH > 7 $\text{Ba(OH)}_2/\text{NaOH}$; Vorschub: 1 mV/sec

Selbst wenn man die Redoxpotentiale $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ und $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ für eine Minimalkonzentration an H_2 und O_2 (10^{-6} atm) berechnet, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die Maximalverschiebung von $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ beträgt +174 mV und von $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ -174 mV. Durch Annahme einer Minimalkonzentration erhält man einen Bereich des Potentials, in dem die jeweilige Redoxreaktion einsetzen kann.

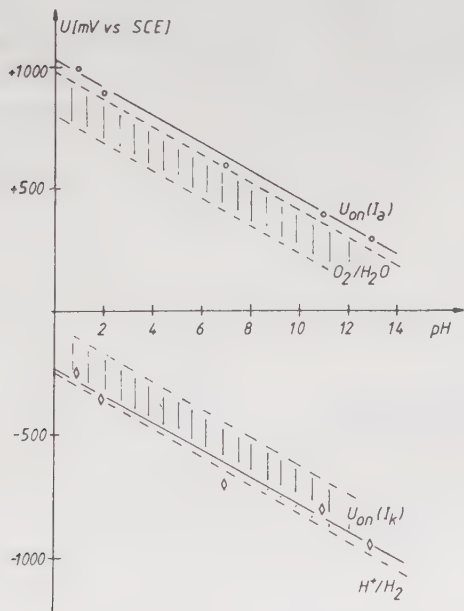


Abb. 3.19. pH-Abhängigkeit der Potentiale für die Wasserzersetzung an einer TiO_2 -Elektrode unter Stickstoff

- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
- H^+/H_2 : thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für H^+/H_2
- $U_{\text{on}}(I_a)$: gemessenes Potential, bei dem ein anodischer Strom einsetzt
- ◇— $U_{\text{on}}(I_k)$: gemessenes Potential, bei dem ein kathodischer Strom einsetzt

3.2. Versuche im System H_2O unter Sauerstoff

3.2.1. Potentialmessungen bei neutralem pH

Eine mit TiO_2 -belegte Platinelektrode besitzt in H_2O unter O_2 (Leitsalz: $0,1\text{m NaClO}_4$ oder $0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$) ein Dunkelpotential von $U_d = +170\text{ mV}$. Damit liegt U_d im Vergleich zur Messung unter Stickstoff um $+80\text{ mV}$ verschoben. Bei Belichtung stellt sich ein Gleichgewichtsphotopotential von $+5\text{ mV}$ ein. Die Photospannung (ΔU) beträgt also -165 mV . Unter Stickstoff ist die Potentialänderung durch Belichtung um mehr als das Vierfache größer (-755 mV). Unter Luft mißt man eine Photospannung von $-220 \pm 40\text{ mV}$.

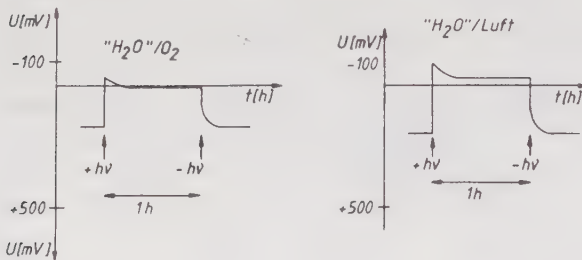


Abb. 3.20. Potentialänderung von TiO_2 in " H_2O " durch UV-Bestrahlung unter Sauerstoff und Luft
Elektrolyt: $0,1\text{m NaClO}_4$ oder $0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$

U_d (mV)		U_{ph} (mV)		ΔU (mV)	
Luft	O_2	Luft	O_2	Luft	O_2
+200	+170	-25	+ 5	-225	-165

Sauerstoff besitzt also eine starke Wirkung auf die Größe der sich ausbildenden Photospannung ΔU . Der Wert des Flachbandpotentials unter N_2 -Atmosphäre ($U_{F1} = -825\text{ mV}$ bei pH 7) wird bei weitem nicht erreicht. Die Änderung der Bandverbiegung durch Belichtung unter Sauerstoff ist wesentlich geringer als unter Stickstoff. Das bedeutet, daß die durch Belichtung entstehenden Ladungsträger sich nicht in ausreichendem Maße ansammeln können, um die Raumladung vollkommen zu kompensieren. Die Elektronen werden durch Reduktion von O_2 abgefangen. Das Redoxpotential für die Reaktion von O_2 zu H_2O_2 liegt bei $+26\text{ mV/SCE}$. Damit ist ein Elektronenfluß über Oberflächenzustände des Halbleiters zum Elektrolyten denkbar. Das Fermi-Niveau des Halbleiters wird festgehalten ($U_{ph} = +5\text{ mV}$).

3.2.2. Strom-Potentialmessungen bei neutralem pH

Unter Sauerstoff zeigt TiO_2 im Dunkeln ein ähnliches Strom-Potentialverhalten wie reines Platin. Der kathodische Dunkelstrom beginnt bei ca. +100 mV. Der anodische Dunkelstrom (Beginn bei ca. +700 mV) setzt im gleichen Potentialbereich ein wie unter Stickstoff, im Vergleich zu reinem Platin allerdings um -250 mV verschoben. Die Überspannung für die Sauerstoffentwicklung aus H_2O ist also an TiO_2 geringer als an Platin. Die Potentiale, bei denen die O_2 -Entwicklung aus H_2O unter N_2 und O_2 einsetzt, entsprechen nahezu den thermodynamischen Werten. Dagegen setzt der kathodische Dunkelstrom unter Sauerstoff bei wesentlich positiveren Potentialen ein als unter Stickstoff. Im Bereich des kathodischen Dunkelstroms entspricht der Kurvenverlauf von TiO_2 dem von Platin unter O_2 . Es findet eine Reduktion des Sauerstoffs statt.

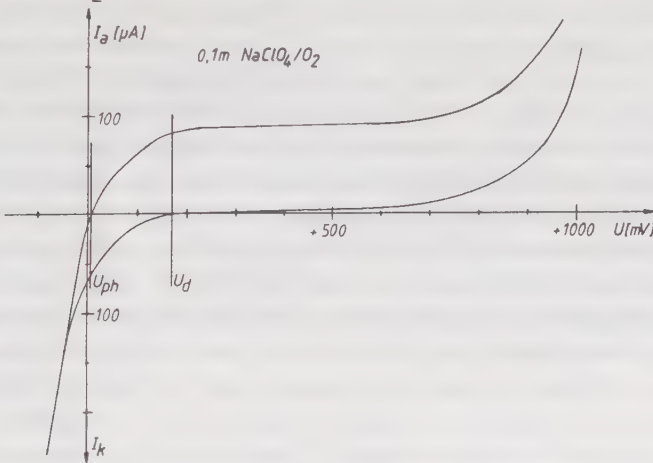
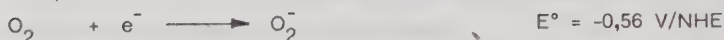


Abb. 3.21. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec

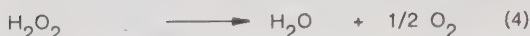
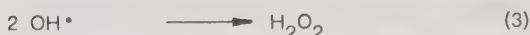
Die bei Belichtung aufgenommene I/U -Kurve zeigt einen anodischen Photostrom von -85 μA . Der Photooxidationsstrom ist unter O_2 also höher als unter N_2 . Die Erhöhung beruht wahrscheinlich auf einer Elektroneninjektion in das Leitungsband des TiO_2 .

Die durch Licht entstehenden e^-/h^+ -Paare reduzieren Ti^{4+} zu Ti^{3+} und oxidieren Oberflächenhydroxylgruppen zu $\text{OH}^\bullet$ -Radikalen. O_2 kann die Ti^{3+} -Ionen reoxidieren unter Bildung von O_2^- .





Die $\text{OH}^\bullet$ -Radikale reagieren weiter unter Bildung von H_2O_2 oder $\text{O}_2^\bullet$. Der Sauerstoff entsteht wahrscheinlich durch den katalytischen Zerfall von $\text{H}_2\text{O}_2^\bullet$.



Die gebildeten O_2^- -Ionen können mit Protonen $\text{HO}_2^\bullet$ -Radikale bilden, die wieder über H_2O_2 als Zwischenprodukt zu O_2 und H_2O zerfallen.



Durch diesen externen Kreislauf wird die Rekombinationsrate der gebildeten e^-/h^+ -Paare vermindert und O_2 regeneriert ständig die TiO_2 -Oberfläche durch Reoxidation photochemisch entstandener Ti^{3+} -Ionen. Die Elektronen werden teilweise in Form von O_2^- -Ionen auf der Oberfläche gespeichert. Die unter O_2 auftretende Stromverdopplung kann mit den hier angegebenen Reaktionen nicht erklärt werden. Normalerweise beruht eine Stromerhöhung auf einer Elektroneninjektion ins Leitungsband oder auf der Existenz besser oxidierbarer Spezies. Die Elektroneninjektion muß aber über Spezies stattfinden, die durch Reaktion mit den Defektelektronen entstanden sind und unter Elektronenabgabe ans Leitungsband weiter oxidiert werden. Da aber unter N_2 die gleiche Reaktion am Valenzband abläuft wie unter O_2 (Reaktion (1); unter O_2 ist kein besserer Lochfänger vorhanden), ist es nicht möglich die Stromerhöhung über dort gebildete Spezies zu erklären, vor allem da OH -Radikale unter N_2 ebenfalls zu H_2O_2 reagieren und so zu den gleichen Produkten führen, die auch bei O_2 -Reduktion entstehen. Außerdem verkleinert die am TiO_2 stattfindende O_2 -Reduktion zusätzlich die Elektronenkonzentration im Leitungsband (Gegenteil von Stromerhöhung). Eine Erklärungsmöglichkeit für die stattfindende Stromerhöhung durch O_2 konnte leider nicht gefunden werden.

Betrachtet man die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen, so stellt man fest, daß der anodische Photostrom bei -75 mV beginnt. Ab $U \geq +100$ mV treten anodische Stromspitzen zu Belichtungsbeginn auf. Diese anodischen Transienten sind wohl auf die Oxidation von adsorbierten und reduzierten Sauerstoffspezies zurückzuführen. Nach Abreaktion dieser reaktiven Zentren wird der Oxidationsstrom durch Oxidation von H_2O zu O_2 bestimmt.

Unter Luft gemessene Strom-Potentialkurven ergeben ein ähnliches Bild in Bezug auf die Höhe der anodischen Photoströme und die anodischen Transienten zu Belichtungsbeginn. Da aber der O_2 -Partialdruck geringer ist, ergibt sich eine

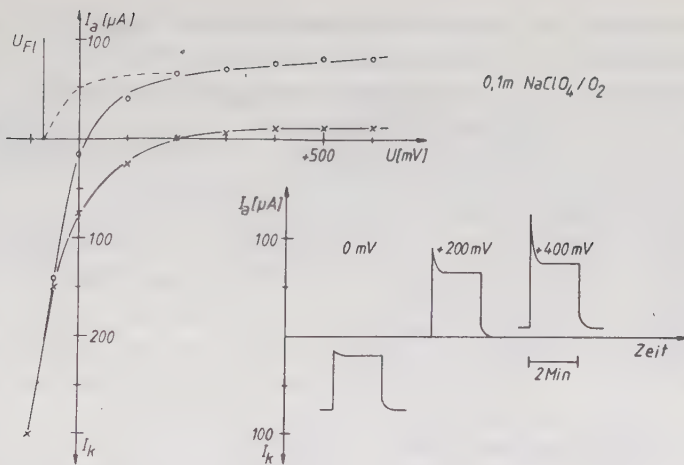


Abb. 3.22. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_j$; Elektrolyt: 0,1m NaClO_4

leichte Verschiebung in Richtung des unter N_2 gefundenen Verhaltens. Durch den geänderten O_2 -Partialdruck wird die Kinetik der O_2 -Reduktion beeinflusst. Die Konzentration der von Sauerstoff gebildeten Oberflächenzustände dürfte etwas geringer sein. Damit ist die gemessene Potentialdifferenz durch Belichtung unter Luft etwas größer als unter Sauerstoff und auch der Beginn des partiellen anodischen Photostroms liegt bei etwas negativeren Potentialen, wie man aus der mit Intervallbelichtung aufgenommenen Strom-Potentialkurve erkennen kann ($U_{F1} = -115 \text{ mV}$). Ab $U \geq +150 \text{ mV}$ sind ebenfalls starke anodische Transienten vorhanden.

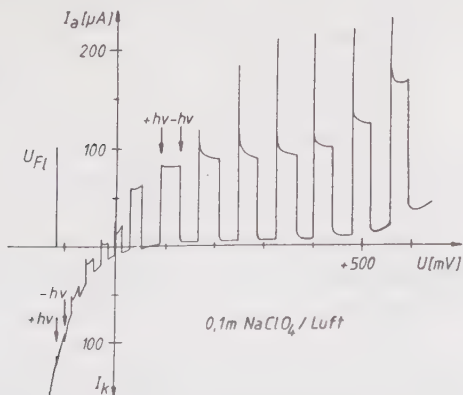


Abb. 3.23. Strom-Potentialkurve von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Luft
Elektrolyt: 0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 15-30 sec $+h\nu$, 15-30 sec $-h\nu$

Die Potentiale, bei denen die anodischen Photoströme beginnen, sind unter Sauerstoff oder Luft wesentlich positiver als unter Stickstoff.

Nimmt man diese Potentiale als Werte für die Flachbandpotentiale, bedeutet dies eine starke Verschiebung der Bandkanten von TiO_2 durch O_2 -Adsorption. Das aber würde wiederum bedeuten, daß die unter Stickstoff vorhandene Oberflächenbarriere im Bereich $-800 < U < 0$ mV abgebaut wird.

Der Beginn des partiellen anodischen Photostroms liegt in Abhängigkeit der Atmosphäre bei:

$$U_{\text{Fl}}(\text{N}_2) = -825 \text{ mV/SCE (pH 7)}$$

$$U_{\text{Fl}}(\text{Luft}) = -115 \text{ mV/SCE (pH 7)}$$

$$U_{\text{Fl}}(\text{O}_2) = -75 \text{ mV/SCE (pH 7)}$$

3.2.3. Potentialmessungen im sauren Milieu

Bei Zugabe von HClO_4 verschiebt sich das Dunkelpotential U_d einer TiO_2 -Elektrode unter Sauerstoff in positiver Richtung, bedingt durch die pH-Änderung des Elektrolyten. (pH 2). Die bei Belichtung entstehenden Potentialänderungen liegen in der gleichen Größenordnung wie bei Messungen bei neutralem pH-Wert.

U_d (mV)		U_{ph} (mV)		ΔU (mV)	
Luft	O_2	Luft	O_2	Luft	O_2
+425	+480	+185	+315	-240	-165

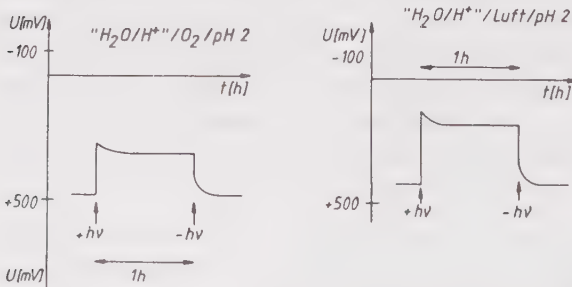


Abb. 3.24. Potentialänderung von TiO_2 in " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{O}_2$ " durch UV-Bestrahlung unter Sauerstoff und Luft
 Elektrolyt: $10^{-2}\text{M HClO}_4/0.1\text{M NaClO}_4$

Ein Vergleich mit der unter N_2 ermittelten Photospannung ($\Delta U = -730$ mV) zeigt eine Abnahme von 78% (O_2) und 69% (Luft). Sauerstoff hat also auch im sauren Milieu eine Verkleinerung der durch Belichtung erreichbaren Potentialänderung zur Folge. Es genügt bereits der in Luft enthaltene Sauerstoff, um eine

starke Absenkung des Photopotentials zu erreichen.

3.2.4. Strom-Potentialmessungen im sauren Milieu

Die Strom-Potentialkurven im sauren Milieu (pH 2) entsprechen in ihrer Form den bei pH 7 aufgenommenen Kurven. Bedingt durch die pH-Änderung des Elektrolyten sind sie aber auf der Potentialachse in Richtung positiverer Potentiale verschoben. Der kathodische Dunkelstrom beginnt bei +375 mV und der anodische Dunkelstrom bei +1150 mV. Die unter Belichtung aufgenommene Kurve zeigt einen anodischen Photostrom von $-85 \mu\text{A}$. Der Beginn des partiellen anodischen Photostroms liegt bei +250 mV, wie man aus den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen erkennen kann. Ab ca. +500 mV treten anodische Transienten zu Belichtungsbeginn auf. Der erreichbare anodische Gleichgewichtsphotostrom beträgt $-70 \mu\text{A}$ wie bei pH 7.

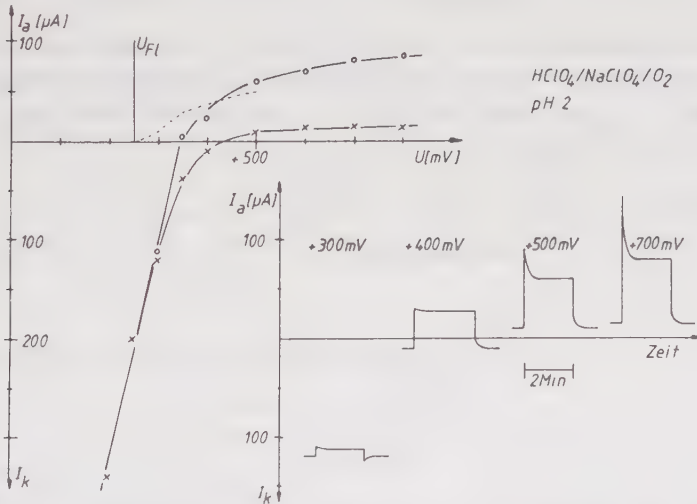


Abb. 3.25. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $10^{-2}\text{m HClO}_4/0.1\text{m NaClO}_4$

3.2.5. Potentialmessungen im alkalischen Milieu

Bei Zugabe von NaOH zu einer 0.1m NaClO_4 -Lösung unter Sauerstoff verschiebt sich das Dunkelpotential in Richtung negativerer Potentiale

($\Delta U_d = -260 \text{ mV}$ bei pH 7 zu pH 13; $\Delta U_d = -85 \text{ mV}$ bei pH 7 zu pH 12).

Unter Luft ist die Verschiebung etwas größer ($\Delta U_d = -305 \text{ mV}$ bei pH 7 zu 13).

Die unter Sauerstoff meßbaren Potentialänderungen durch Belichtung sind sehr

gering. Auch unter Luft erhält man bei pH 13 keine größere Potentialänderung.

pH	U_d (mV)		U_{ph} (mV)		ΔU (mV)	
	Luft	O ₂	Luft	O ₂	Luft	O ₂
12	-	+85	-	- 55	-	-140
13	-105	-90	-150	-135	-45	- 45

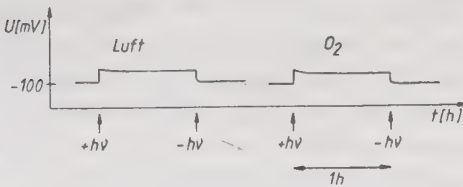


Abb. 3.26. Potentialänderung von TiO₂ in 0,1m NaOH durch UV-Bestrahlung unter Luft und Sauerstoff

Bei stark basischen pH-Werten (pH 13) beträgt die Potentialänderung nur 6% der unter Stickstoff ermittelten Werte. Gibt man zu einer unter Stickstoff bestrahlten 0,1m NaOH-Lösung Sauerstoff, so ändert sich das Photopotential der TiO₂-Elektrode schlagartig.

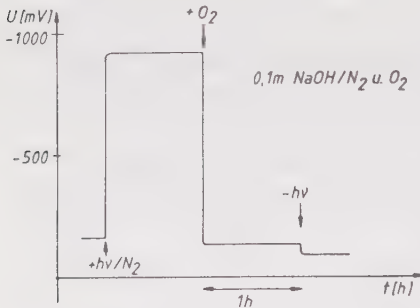


Abb. 3.27. Potentialänderung von TiO₂ in 0,1m NaOH durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff und Sauerstoff

Die unter Sauerstoff und Luft gemessenen Dunkel- und Photopotentiale sind über mehrere Stunden konstant. Fügt man erneut Stickstoff hinzu, so erreicht man wieder die ursprünglich unter Stickstoff gemessenen Werte.

3.2.6. Potentialmessungen in wässriger NH_3 -Lösung unter Luft

Neben der Verwendung von NaOH und Ba(OH)_2 als stark basische Elektrolyte wurde auch das Verhalten einer TiO_2 -Elektrode in wässriger NH_3 -Lösung untersucht. Potentialmessungen zeigen Photospannungen von -200 mV, die auch über lange Bestrahlungszeiten (14 Stunden) konstant bleiben. Die Absolutwerte der Dunkel- und Photopotentiale liegen bei -30 mV und -230 mV. Innerhalb einer Bestrahlungsreihe (7 Bestrahlungen zu je 2 Stunden) zeigen die Werte eine Schwankung von maximal $\pm 5\%$. NH_3 scheint also ein photochemisch stabiler Elektrolyt zu sein. Zwar kann man bei Bestrahlungen von TiO_2 -Suspensionen unter Luft eine Oxidation von NH_3 feststellen (Reaktionsprodukte NO_2^- und NO_3^-), die Konzentration der Oxidationsprodukte ist aber sehr gering (58) und scheint bei den elektrochemischen Versuchen keine Rolle zu spielen. Die gemessenen Werte der Photospannung liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den Messungen in " H_2O " und " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " unter Luft.

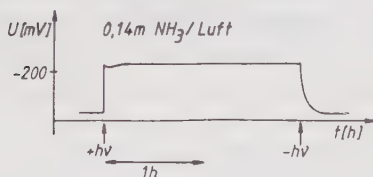


Abb. 3.28. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Luft
Elektrolyt: $0,14\text{m NH}_3$

3.2.7. Strom-Potentialmessungen im alkalischen Milieu

Der kathodische Dunkelstrom einer TiO_2 -Elektrode unter Sauerstoff beginnt bei -50 mV (pH 12) und -125 mV (pH 13). Die bei Belichtung auftretenden anodischen Photoströme liegen zwischen -70 μA und -100 μA , also in der gleichen Größenordnung wie in " H_2O " und " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " unter Sauerstoff. Bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen Strom-Potentialkurve in $0,1\text{m NaOH}$ erkennt man bei $U < U_{\text{ph}}$ kathodische Stromspitzen zu Belichtungsbeginn. Diese kathodischen Transienten und kathodischen Photoströme sind bei den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen von TiO_2 in $0,1\text{m}$ und $0,01\text{m NaOH}$ deutlicher zu sehen. In $0,1\text{m NaOH}$ fließt ab $U < -140$ mV ein kathodischer Gleichgewichtsphotostrom, in $0,01\text{m NaOH}$ ab $U < -75$ mV. Der partielle anodische Photostrom beginnt bei -100 mV (pH 12) und -140 mV (pH 13).

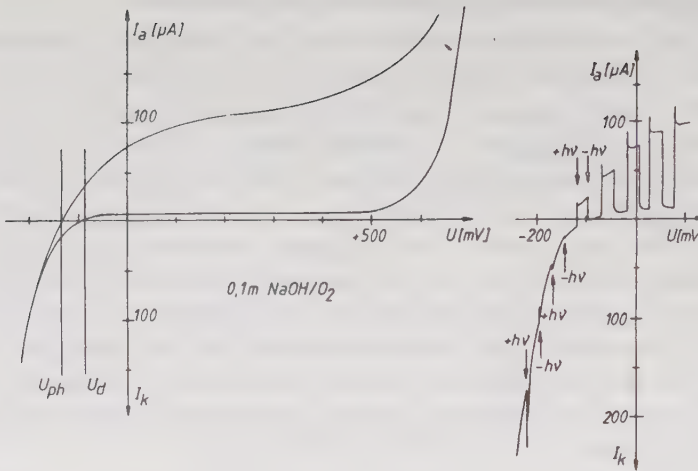


Abb. 3.29. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung und mit Intervallbelichtung unter O_2
Elektrolyt: 0,1m NaOH; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 15 sec $+h\nu$, 15 sec $-h\nu$

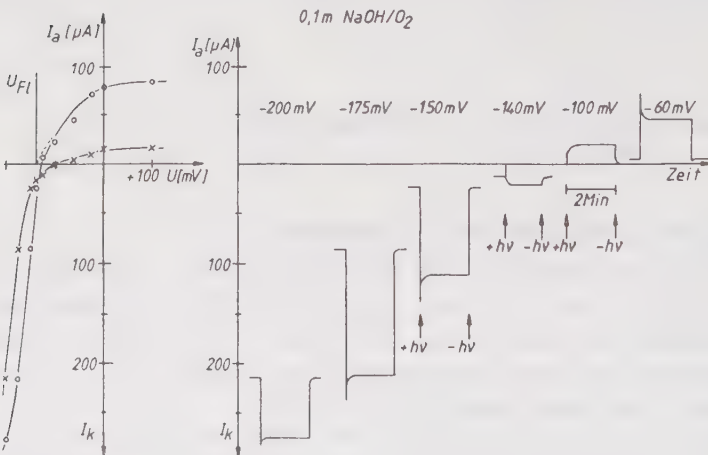


Abb. 3.30. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1m NaOH

Die im System " H_2O " nur bei $\text{pH} > 7$ unter Sauerstoff auftretenden kathodischen Transienten und Photoströme entsprechen einer Photoreduktionsreaktion am TiO_2 , d.h. einem Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten. Es wäre mög-

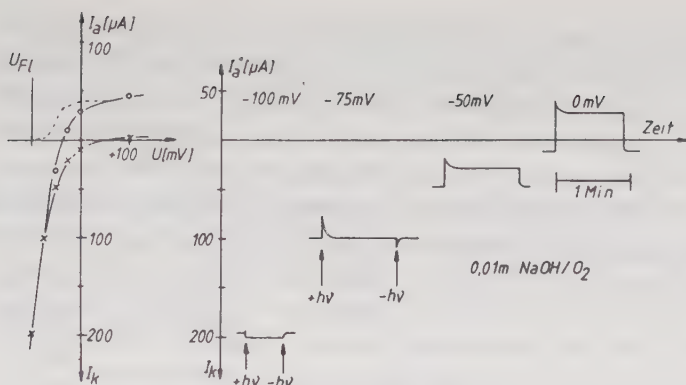


Abb. 3.31. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_0$; Elektrolyt: 0,01m NaOH

lich, daß sie auf einer Reduktion von adsorbiertem H_2O_2 beruhen. Bei Messungen in H_2O_2 -haltigen Elektrolyten (s. Kap. 4.) ist die Tendenz zur Ausbildung kathodischer Transienten und Photoströme im alkalischen Bereich am größten. Andererseits ist auch eine verstärkte O_2 -Reduktion im basischen Bereich denkbar, die auch an polykristallinen TiO_2 -Elektroden beobachtet wird (108). Die dort angeführte Erklärung beruht darauf, daß das Redoxpotential $E^\circ(O_2/O_2^-)$ durch pH-Änderung in den basischen Bereich nicht beeinflusst wird, wohl aber die Lage der Bandkanten und der Oberflächenzustände des TiO_2 , so daß eine bessere Überlappung der Energiezustände zwischen Halbleiter und Elektrolyt vorliegt.

Da es sich um einen kathodischen Photostrom handelt muß man annehmen, daß der Elektronenaustausch über das Leitungsband stattfindet, da dort bei Beleuchtung die Elektronenkonzentration erhöht wird. Das kann aber nur stattfinden, wenn das Potential des Leitungsbandes an der Oberfläche (E_{cs}) bei positiven Werten liegt als im Inneren (E_c) des Halbleiters ($E_{cs} > E_c$), da sich dann die Elektronen an der Oberfläche ansammeln können. Somit muß unter diesen Voraussetzungen das Flachbandpotential bei -100 mV (pH 12) und -140 mV (pH 13) liegen, d.h. es entspricht dem Potential, bei dem der partielle anodische Photostrom beginnt. Durch Sauerstoff würde das Flachbandpotential dann stark in positiver Richtung verschoben.

Die Änderung der Oberflächeneigenschaften vom n- zum p-Charakter eines n-Halbleiters kann durch Elektronenübertragung zu adsorbierten Spezies (in diesem Fall zu O_2) zustande kommen ((59), nachgewiesen durch Leitfähigkeitsmessungen). Denselben Effekt erreicht man durch p-Dotierung eines n-Halbleiters. Da bei Dotierung auch der Abstand μ zwischen Leitungsband und Fermi-Niveau geändert werden kann, ist es denkbar, daß dies auch bei Reaktion mit O_2 geschieht. Andererseits mißt man bei elektrochemischen Experimenten immer das Fermi-Niveau des

Halbleiters. Die Angabe des Flachbandpotentials bezieht sich auf den Wert des Fermi-Niveaus, bei dem der anodische Photostrom beginnt (s.S. 32). Wenn nun der Abstand μ unter O_2 größer ist als unter N_2 , ist ein Elektronenaustausch zwischen E_f des Halbleiters und dem Elektrolyten bei positiveren Potentialen möglich. Voraussetzung wäre dann ein Abfangen der photochemisch erzeugten Elektronen in Oberflächenzuständen, die im Bereich von E_f liegen. Nimmt man die gleiche Lage des Flachbandpotentials an wie unter N_2 ($U_{F1} = -1030$ mV bei pH 13), so dürften keine kathodischen Dunkelströme bei $U < -100$ mV in 0,1m NaOH auftreten, da diese auf einer Überlappung von E_f mit E_c in den oberflächennahen Schichten des Halbleiters beruhen. Demnach ist es unwahrscheinlich, daß Sauerstoff keinen Einfluß auf das Flachbandpotential hat.

Unter N_2 und auch unter O_2 bei $pH \leq 7$ findet man keine kathodischen Photoströme. Lediglich die kathodischen Dunkelströme (Überlappung E_f mit E_c) sind vorhanden. Die in NaOH auftretenden kathodischen Photoströme unter O_2 besagen, daß ein größerer Potentialbereich existiert, in dem das Leitungsband im Innern bei negativeren Energien liegt als an der Oberfläche und in dem das Fermi-Niveau nicht mit dem Leitungsband überlappt. Der Abstand μ zwischen E_f und E_c beträgt bei n-Halbleitern in den meisten Fällen 0,1-0,2 eV. In NaOH muß dieser Abstand größer sein, will man die kathodischen Photoströme mit einem Elektronenfluß über das Leitungsband erklären. Bei gleichem Abstand müßten die kathodischen Photoströme auch bei den anderen Messungen auftreten. Andererseits könnte auch eine geringe Konzentration von Carbonat für die kathodischen Photoströme verantwortlich sein (s. Kap. 5). Diese Möglichkeit ist aber ziemlich unwahrscheinlich, da im gleichen Elektrolyten unter N_2 die normalen Ströme und Potentiale gemessen wurden.

Der Unterschied in der Höhe des partiellen anodischen Photostroms in 0,1m NaOH unter N_2 und O_2 beträgt ca. $-40 \mu A$. Fügt man zu 0,1m NaOH unter N_2 -Atmosphäre Sauerstoff hinzu, so erhöht sich der Photostrom und erreicht innerhalb einer Minute den Gleichgewichtswert.

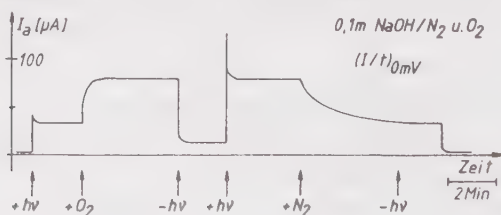


Abb. 3.32. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential ($U = 0$)
Einzelwerte: $(I/t)_{U=0mV}$; Elektrolyt: 0,1m NaOH unter Stickstoff und Sauerstoff

Bei erneuter Zugabe von N_2 sinkt der Photostrom auf den ursprünglich gemessenen Wert innerhalb von 4 Minuten ab. Die Änderung ist also reversibel und erfolgt in kurzen Zeiten. Das System reagiert sehr empfindlich auf anwesenden Sauerstoff.

3.2.8. pH-Abhängigkeit der Potentiale und Ströme unter Sauerstoff

Bei Auftragung der gemessenen Dunkel-, Photo- und Flachbandpotentiale einer TiO_2 -Elektrode gegen den pH-Wert im System " H_2O " ergibt sich annähernd eine lineare Abhängigkeit.

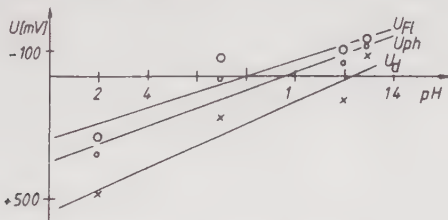


Abb. 3.33. pH-Abhängigkeit der Potentiale von TiO_2 im System " H_2O " unter Sauerstoff

pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	U_{FI} (mV)
2	+480	+315	+250
7	+170	+ 5	- 75
12	+ 85	- 55	-100
13	- 90	-135	-140

$$U_d = +546 - 45 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,9231$$

$$U_{ph} = +348 - 37 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,9131$$

$$U_{FI} = +259 - 31 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,8346$$

Die angegebenen Geradenanpassungen sind wesentlich schlechter als bei Messungen unter N_2 , so daß es fraglich ist, ob eine lineare Abhängigkeit vorliegt.

Die Potentialänderung pro pH-Einheit ist vor allem im basischen Bereich geringer als erwartet. Wenn durch pH-Änderung nur die Helmholtzschicht beeinflusst würde, müßte sich eine pH-Abhängigkeit von 58 mV/pH über den gesamten pH-Bereich ergeben. Dies scheint aber nur bei $pH < 7$ vorzuliegen ($\sim 62 \text{ mV/pH}$).

Dagegen deutet die bei $pH > 7$ vorhandene Abweichung vom linearen Verhalten darauf hin, daß durch die verstärkt stattfindende O_2 -Reduktion ($O_2 \rightarrow O_2^-$) die Raumladung der TiO_2 -Elektrode zusätzlich beeinflusst wird und so eine zusätzliche Verschiebung der Potentiale bewirkt.

Die Potentiale, bei denen unter Sauerstoff ein kathodischer oder anodischer Dunkelstrom einsetzt, besitzen eine lineare Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Oxidationsreaktion H_2O zu O_2 besitzt unter O_2 -Atmosphäre im Gegensatz zur N_2 -Atmosphäre eine durchschnittliche Überspannung von 256 ± 93 mV. Die Potentiale für die Reduktionsreaktion entsprechen bei $\text{pH} \leq 7$ ungefähr den Potentialen für die O_2 -Reduktion zu H_2O_2 . Im basischen Bereich ist die Übereinstimmung weniger gut.

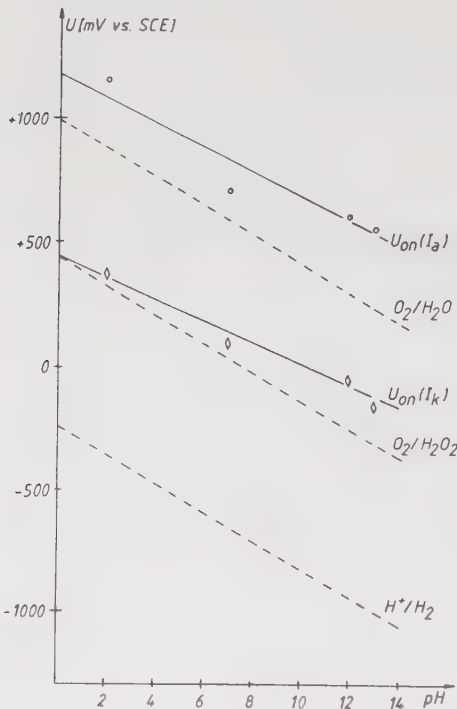


Abb. 3.34. pH-Abhängigkeit der Dunkelströme an einer TiO_2 -Elektrode unter Sauerstoff

- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
- H^+/H_2 : thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für H^+/H_2
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
- $U_{\text{on}}(I_a)$: gemessenes Potential, bei dem ein anodischer Strom einsetzt
- ◇ $U_{\text{on}}(I_k)$: gemessenes Potential, bei dem ein kathodischer Strom einsetzt

$$U_{\text{on}}(I_k) = +442 - 43 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,9817$$

$$U_{\text{on}}(I_a) = +1186 - 51 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,9006$$

pH	2	7	12	13
$U_{on}(I_k); (mV)$	+ 375	+100	- 50	-125
$U_{on}(I_a); (mV)$	+1150	+700	+600	+550

3.2.9. pH-Abhängigkeit der Potentiale unter Luft

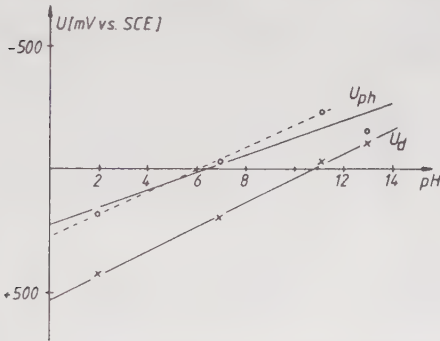


Abb. 3.35. pH-Abhängigkeit der Potentiale unter Luft

$$\begin{aligned}
 U_d &= +529 - 49 \text{ pH (mV/SCE)} & R &= 0,9980 \\
 U_{ph} &= +224 - 35 \text{ pH (mV/SCE)} & \text{für pH 2-13} & R = 0,8894 \\
 U_{ph} &= +280 - 45 \text{ pH (mV/SCE)} & \text{für pH 2-11} & R = 0,9981
 \end{aligned}$$

Die gemessenen Dunkelpotentiale einer TiO_2 -Elektrode in $HClO_4$, $NaClO_4$, NH_3 und $NaOH$ zeigen eine gute lineare Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Steigung der Geraden ist mit 49 mV/pH etwas geringer als der erwartete Wert von 58 mV/pH. Die Geradenanpassung für die Photopotentiale ist dagegen bei Einbeziehung des ganzen gemessenen pH-Bereichs wesentlich schlechter. Vor allem im stark basischen Bereich weichen die Meßpunkte von der Geraden ab. Bis zum pH-Wert von 11 ist noch eine gute Geradenanpassung möglich. Dies entspricht den Potentialverhältnissen bei Messungen unter Sauerstoff.

3.3. Vergleich der Dunkel- und Photopotentiale einer TiO_2 -Elektrode unter Stickstoff, Luft und Sauerstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert

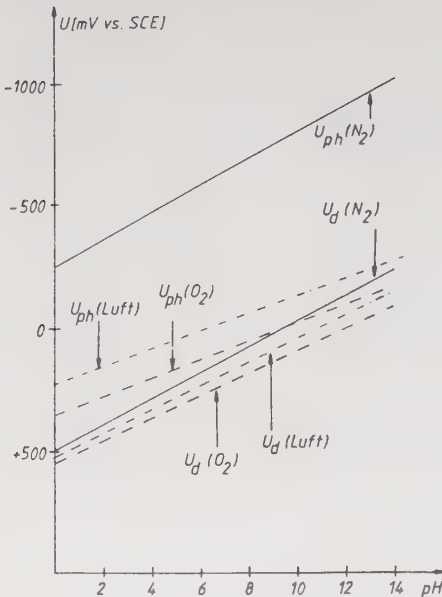


Abb. 3.36. pH-Abhängigkeit der Dunkel-, Photo- und Flachbandpotentiale (U_d , U_{ph} , U_F) von TiO_2 unter Stickstoff und Sauerstoff

$U_d(N_2)$	= +496 - 52 pH (mV/SCE)	$R = 0,9739$
$U_d(Luft)$	= +529 - 49 pH (mV/SCE)	$R = 0,9980$
$U_d(O_2)$	= +546 - 45 pH (mV/SCE)	$R = 0,9231$
$U_{ph}(N_2)$	= -248 - 55 pH (mV/SCE)	$R = 0,9859$
$U_{ph}(Luft)$	= +224 - 55 pH (mV/SCE)	$R = 0,8894$
$U_{ph}(O_2)$	= +348 - 37 pH (mV/SCE)	$R = 0,9104$
$U_{ph}(Luft)$	= +280 - 45 pH (mV/SCE)	$R = 0,9981$ für pH 2 - 11

Aus den Geraden ist ersichtlich, daß Sauerstoff den größten Einfluß auf die Photopotentiale hat. Die Dunkelpotentiale werden durch Sauerstoff geringfügig zu positiveren Potentialen verschoben. Die Verschiebung liegt in der Größenordnung von ca. +50 mV. Je mehr Sauerstoff vorhanden ist, desto schlechter ist die Geradenanpassung, vor allem bei $\text{pH} > 7$.

Die Photopotentiale werden durch Sauerstoff um ca. +600 bis +850 mV ver-

schoben. Die Verschiebung vergrößert sich mit steigender OH^- -Konzentration (+680 mV bei pH 2; +820 mV bei pH 13). Unter Luft beträgt die Änderung der Photopotentiale +470 bis +805 mV im Vergleich zu Messungen unter Stickstoff (+550 mV bei pH 2; +805 mV bei pH 13). Die Abhängigkeit der Photopotentiale unter Luft vom pH-Wert entspricht im Bereich $2 \leq \text{pH} \leq 11$ sehr gut einer Geraden. Bei Einbeziehung der größeren pH-Werte verschlechtert sich die Geradenanpassung. Dies ist auch unter Sauerstoff der Fall.

pH	U_d (mV)			U_{ph} (mV)		
	N_2	Luft	O_2	N_2	Luft	O_2
1	+510	-	-	-270	-	-
2	+365	+425	+480	-365	+185	+315
7	+ 90	+200	+170	-665	- 25	+ 5
11 _a	- 50	-	-	-825	-	-
11 _b	-	- 30	-	-	-230	-
12	-	-	+ 85	-	-	- 55
13 _a	-160	-105	- 90	-920	-150	-135
13 _b	-180	-	-	-990	-	-

pH 11_a, 13_a: NaOH; pH 11_b: NH_3 ; pH 13_b: $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Die Adsorption und Reduktion von Sauerstoff an TiO_2 (56,57,59,60,61), die eine Änderung der Ladungsverteilung an der TiO_2 -Oberfläche zur Folge hat (Bildung von negativ geladenen Oberflächenzuständen) bedingt wahrscheinlich die Verschiebung der Photopotentiale unter Sauerstoff und Luft zu positiveren Potentialen. Auffallend ist die verstärkte Verschiebung im basischen Bereich, was eine starke Verkleinerung der Photospannungen bewirkt. Dies deutet auf eine verstärkte Reduktion des Sauerstoffs im basischen Milieu hin.

Setzt man die Verschiebung der Photopotentiale durch Sauerstoff in Relation zum Sauerstoff-Partialdruck (Annahme: Restkonzentration an O_2 unter Stickstoffatmosphäre 10^{-6} atm; Luft 0,2 atm; Sauerstoff 1 atm; U_{ph} -Werte aus Geradenanpassungen), so ergibt sich eine durchschnittliche Änderung der Photopotentiale von $+114 \pm 26$ mV pro Zehnerpotenzänderung des Sauerstoff-Partialdruckes.

4. H₂O-Photolyse bei Anwesenheit von H₂O₂

Bei der H₂O-Photolyse unter Sauerstoff an einer TiO₂-Elektrode ergeben sich Änderungen des Strom-Potential-Verhaltens, die unter Umständen durch Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff zu H₂O₂ und weiteren Photoreaktionen von H₂O₂ erklärt werden können. Deswegen werden im folgenden H₂O₂-Lösungen unterschiedlicher Konzentration bei verschiedenen pH-Werten unter N₂-Atmosphäre untersucht.

4.1. Versuche mit wässriger H₂O₂-Lösung bei neutralem pH unter Stickstoff

4.1.1. Potentialmessungen

Bei Zugabe von H₂O₂ zu einer 0,1m NaClO₄-Lösung verschiebt sich das Dunkelpotential in positiver Richtung. Die durch Belichtung erreichbare Potentialänderung ist wesentlich geringer als in reiner NaClO₄-Lösung. Die Änderung des Potentialverhaltens erfolgt innerhalb weniger Minuten.

Elektrolyt	U _d (mV)	U _{ph} (mV)	ΔU (mV)
0,1m NaClO ₄	+ 90	-665	-755
+ H ₂ O ₂ , 10 ⁻³ m	+240	+ 15	-225
+ H ₂ O ₂ , 10 ⁻¹ m	+270	+250	- 20

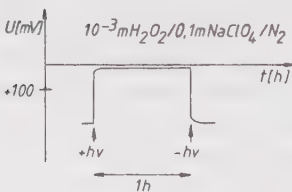


Abb. 4.1. Potentialänderung von TiO₂ durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: 10⁻³ m H₂O₂ in 0,1m NaClO₄

Bei Anwesenheit von H₂O₂ beträgt die Photospannung ΔU nur 30% (10⁻³ m H₂O₂) und 3% (10⁻¹ m H₂O₂) der in Wasser erreichbaren Werte. Die Verschiebung der Potentiale in positiver Richtung ist bereits bei geringen H₂O₂-Konzentrationen sehr ausgeprägt.

H₂O₂ wird spezifisch an der Oberfläche von TiO₂ adsorbiert (41,62-64). Dies ist wahrscheinlich der Grund für die Potentialänderungen. Durch Adsorption

wird die Oberflächenladung von TiO_2 verändert. Da die Potentialverschiebung in positiver Richtung erfolgt, ist anzunehmen, daß die negative Oberflächenladung durch Adsorption verringert wird.

4.1.2. Strom-Potentialmessungen

$10^{-3} \text{ m H}_2\text{O}_2$ in 0.1 m NaClO_4

Das Strom-Potentialverhalten einer TiO_2 -Elektrode wird durch H_2O_2 stark beeinflusst. Der kathodische Dunkelstrom beginnt bei ca. $+100 \text{ mV}$ und ist damit um $+800 \text{ mV}$ im Vergleich zu Messungen in " H_2O " verschoben. Dies bedeutet eine Reduktion bei Potentialen, bei denen ohne Anwesenheit von H_2O_2 keine Reduktion stattfindet. Der anodische Dunkelstrom beginnt ungefähr im Bereich der auch in " H_2O " gemessenen Potentiale. Die Dunkelkurve in $10^{-3} \text{ m H}_2\text{O}_2$ unter Stickstoff ähnelt sehr der in " H_2O " unter Sauerstoff aufgenommenen Kurve (s. Abb. 3.21.).

Die Strom-Potentialkurve bei Belichtung zeigt einen partiellen anodischen Photostrom im Bereich $-200 < U < +600 \text{ mV}$. Die Stromstärke liegt bei ca. -35 bis $-50 \mu\text{A}$ bei $U = U_d$.

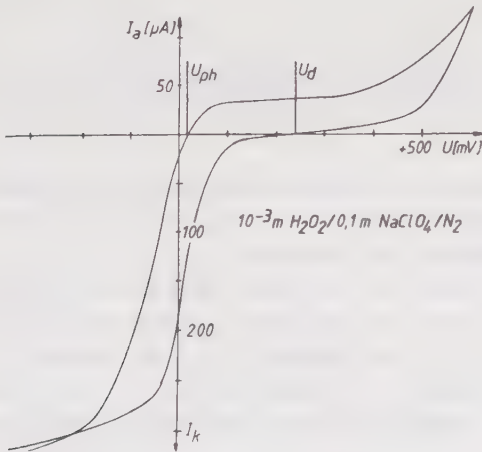


Abb. 4.2. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-3} \text{ m H}_2\text{O}_2 / 0,1 \text{ m NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec

Auffallend ist, daß bei Belichtung ab $U < -225 \text{ mV}$ kathodische Photoströme auftreten. Besser erkennt man dies bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen Strom-Potentialkurve. Bis ca. -800 mV ist ein geringer Photoeffekt bemerkbar (nicht in Abb. 4.3. eingezeichnet). Im Bereich $-250 < U < -150 \text{ mV}$

wechselt die Photostromrichtung von kathodisch zu anodisch.

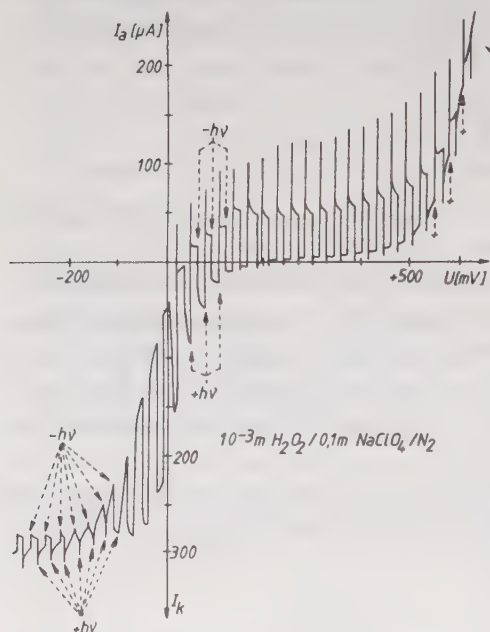


Abb. 4.3. Strom-Potentialkurve von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Stickstoff

Elektrolyt: $10^{-3} \text{ m H}_2\text{O}_2 / 0,1 \text{ m NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 15 sec +hv, 15 sec -hv

Bei $-100 < U < +100 \text{ mV}$ ist trotz hoher kathodischer Dunkelströme ein starker Photoeffekt bemerkbar. Ausgeprägte anodische Transienten treten ab $U > 0 \text{ mV}$ auf. Sie dürften auf einer Oxidation von adsorbiertem H_2O_2 zu O_2 beruhen. Bereits bei Strom-Potentialmessungen in " H_2O " unter Sauerstoff wurden solche Transienten beobachtet. Dort wurde eine Photooxidation von reduzierten Sauerstoffspezies vermutet (s. Kap. 3.2.). Die Ergebnisse in H_2O_2 unter Stickstoff scheinen dies zu bestätigen. Die Reduktion von adsorbiertem H_2O_2 ab $U \geq -225 \text{ mV}$ dürfte für die kathodischen Transienten und Photoströme verantwortlich sein. Die Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \longrightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$ mit $E^\circ = 0,069 \text{ V/SCE}$ bei pH 7 ist von den Potentialen her gesehen am wahrscheinlichsten.

$10^{-1} \text{ m H}_2\text{O}_2$ in $0,1 \text{ m NaClO}_4$

Eine Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration von 10^{-3} zu 10^{-1} m führt zu einer Strom-Potentialkurve des TiO_2 , die kaum noch durch Belichtung beeinflussbar ist. Der Dunkelstrom schneidet die Potentialachse bei $+270 \text{ mV}$. Bei Potentialen

$+270 < U < +270$ fließen starke kathodische und anodische Dunkelströme. Es existiert kein Potentialbereich mehr, in dem der Dunkelstrom annähernd Null ist. Der Dunkelstrom und auch der Photostrom ist dem Potential proportional; es herrscht Ohm'sches Verhalten an der Elektrode vor. Die Reduktion- und Oxidationsreaktion ist nicht mehr durch Oberflächenbarrieren, die in NaClO_4 unter Stickstoff nur durch starke Polarisierung abbaubar sind, gehemmt. Sowohl der Elektronenfluß vom Elektrolyten zum Halbleiter als auch umgekehrt kann relativ ungehindert stattfinden. Dies stimmt mit Versuchen an TiO_2 -Suspensionen überein. Verwendet man verdünnte H_2O_2 -Lösungen, so erfolgt eine Adsorption von H_2O_2 an TiO_2 . Mit steigender H_2O_2 -Konzentration findet dagegen ein verstärkter katalytischer Zerfall des H_2O_2 zu O_2 und H_2O am TiO_2 statt (41,62,64).

Die Photokurve zeigt nur in einem kleinen Potentialbereich einen anderen Verlauf als die Dunkelkurve. Es fließen geringe anodische Photoströme bei $+200 < U < +325$ mV.

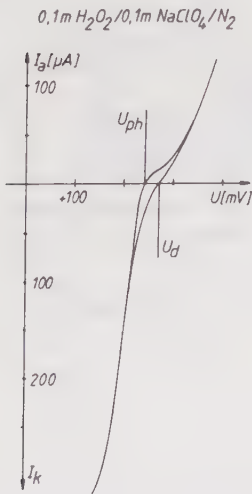


Abb. 4.4. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m H_2O_2 /0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec

Die TiO_2 -Elektrode ist also in 0,1m H_2O_2 bezüglich der Halbleitereigenschaften entartet. Dies kann nur durch die hohe H_2O_2 -Konzentration und Adsorption von H_2O_2 an der TiO_2 -Oberfläche erklärt werden.

10^{-1} m H_2O_2 unter Stickstoff

Obwohl H_2O_2 eine sehr geringe Dissoziationskonstante besitzt ($2,4 \times 10^{-12}$) und damit die Leitfähigkeit nur wenig besser ist als die von H_2O , wurde eine Messung in 0,1m H_2O_2 -Lösung ohne Zusatz eines Leitsalzes durchgeführt. Dies geschah vor allem deshalb, weil bei Zusatz von NaClO_4 als Leitsalz sehr hohe Dunkelströme gemessen wurden und es deshalb schwierig war, überhaupt einen Photostrom festzustellen. Durch Erniedrigung der Leitfähigkeit des Elektrolyten sind die gemessenen Ströme zwar geringer, aber die Photoströme sind leichter erkennbar. Bei sehr hohen Dunkelströmen muß die Empfindlichkeit der Aufzeichnungsgeräte so stark herabgesetzt werden, daß geringe durch Belichtung hervorgerufene Stromänderungen schlecht erkennbar sind. Die gemessenen Photoströme dienen daher nur der qualitativen Betrachtung und nicht einem quantitativen Vergleich mit anderen gemessenen Systemen.

Die gemessenen Dunkel- und Photopotentiale entsprechen weitgehend den bei Zusatz eines Leitsalzes gemessenen Werten.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0,1m H_2O_2	+250	+220	- 30
0,1m H_2O_2 /0,1m NaClO_4	+270	+250	- 20

Sowohl zu Beginn als auch zu Beendigung der Belichtung ist ein leichtes Überschießen der Potentiale zu beobachten, was einerseits auf eine Photoreaktion von adsorbiertem H_2O_2 und andererseits auf eine im Dunkeln stattfindenden Rückreaktion hinweist.

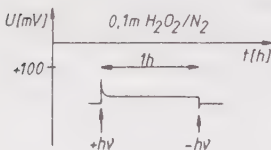


Abb. 4.5. Potentialänderung von TiO_2 durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m H_2O_2

Die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen zeigen einen deutlichen kathodischen Dunkelstrom, der bei ca. +200 mV beginnt und einen anodischen Dunkelstrom ab $U > 300$ mV. Wie schon bei Messungen mit Leitsalzzusatz ist praktisch kein Potentialbereich vorhanden, in dem nur geringe Dunkelströme fließen. Bei Belichtung sind schwache anodische Photoströme erkennbar, die bei ca. -600 mV beginnen. Damit

hat sich das Flachbandpotential durch H_2O_2 zu positiveren Werten verschoben im Vergleich zu Messungen in " H_2O ". In Richtung positiverer Potentiale treten anodische Transienten zu Beginn der Belichtung und kathodische Transienten zu Beendigung der Belichtung auf.

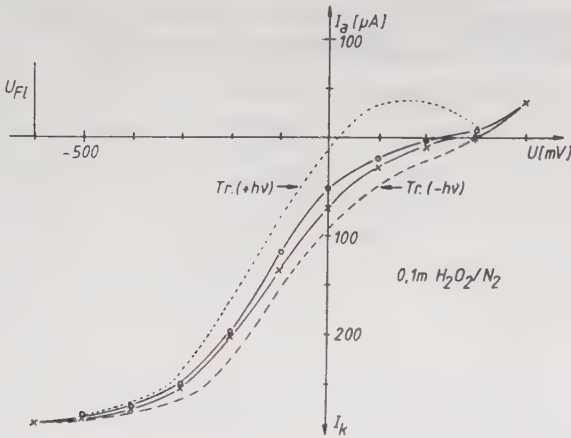


Abb. 4.6. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $0.1\text{m } \text{H}_2\text{O}_2$; $Tr. (+hv)$: Transienten bei Belichtungsbeginn; $Tr. (-hv)$: Transienten bei Beendigung der Belichtung

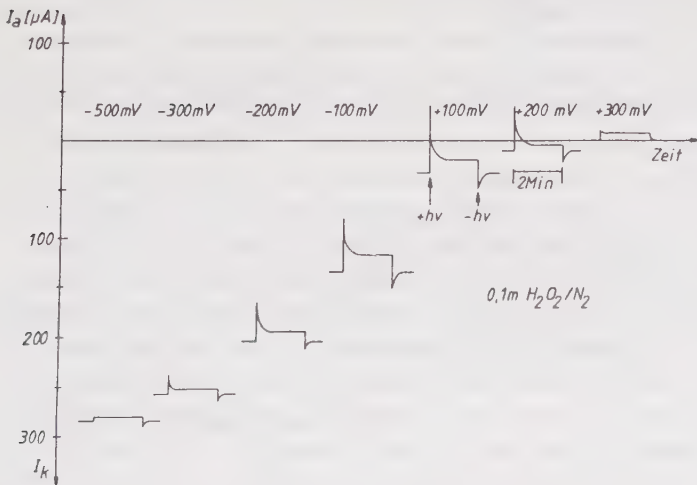


Abb. 4.7. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $0.1\text{m } \text{H}_2\text{O}_2$

4.2. Versuche mit wässrigen H_2O_2 -Lösungen im sauren Milieu unter Stickstoff

Bei Zugabe von H_2O_2 (10^{-3}m) zu einer $0,1\text{m HClO}_4$ -Lösung verschiebt sich das Dunkelpotential kurzfristig von $+510$ auf $+750$ mV und erreicht dann innerhalb von 5 Minuten den Gleichgewichtswert $+655$ mV. Die durch Belichtung bedingte Potentialänderung beträgt -595 mV, was einer Abnahme von 24% im Vergleich zu der in reiner HClO_4 gemessenen Differenz entspricht.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
$0,1\text{m HClO}_4$	$+510$	-270	-780
$+ \text{H}_2\text{O}_2$	$+655$	$+ 60$	-595

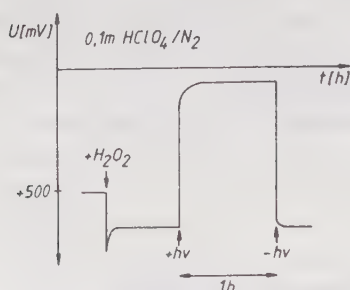


Abb. 4.8. Potentialänderung von TiO_2 durch Zugabe von H_2O_2 und Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $0,1\text{m HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (10^{-3}m)

Die im Dunkeln aufgenommene Strom-Potentialkurve entspricht im Bereich positiver Potentiale weitgehend der in HClO_4 aufgenommenen Kurve. Der Beginn des kathodischen Dunkelstroms liegt jedoch um $+350$ mV verschoben bei $+100$ mV. Die Verschiebung ist bei pH 1 geringer als bei pH 7.

Die Photokurve zeigt einen partiellen anodischen Photostrom im Bereich $-125 < U < +1100$ mV. Der Photostrom beträgt ca. $-35 \mu\text{A}$ und ist somit, wie auch bei pH 7, etwas geringer als ohne Anwesenheit von H_2O_2 . H_2O_2 hat jedoch bei pH 1 einen geringeren Einfluß auf die Strom-Potentialkurven als bei pH 7. Dies könnte durch ein geändertes Adsorptionsverhalten im sauren Milieu bedingt sein. Eine Bildung von Peroxotitangruppen auf der Oberfläche wäre denkbar. Peroxotitanionen bilden sich in wässrigem Medium nur bei $\text{pH} < 7$ und sind ziemlich stabil. Es könnte also bei $\text{pH} \geq 7$ ein Austausch der basischen OH-Gruppen gegen $-\text{OOH}$ -Gruppen stattfinden, während bei $\text{pH} < 7$ Peroxotitangruppen entstehen.



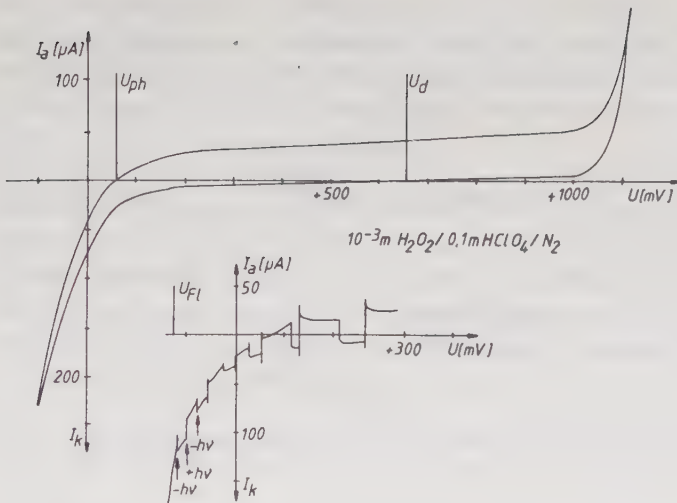


Abb. 4.9. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-3} \text{ m H}_2\text{O}_2 / 0.1 \text{ m HClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 30-60 sec $+h\nu$, 30-60 sec $-h\nu$

Bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen Strom-Potentialkurve erkennt man den Beginn des partiellen anodischen Photostroms bei -125 mV und außerdem leichte kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn.

4.3. Versuche mit wässriger H_2O_2 -Lösung im alkalischen Milieu unter Stickstoff

4.3.1. Potentialmessungen

Durch Zugabe von H_2O_2 zu 0.1 m NaOH wird vor allem das Photopotential beeinflusst. Der Einfluß auf das Dunkelpotential ist nicht eindeutig festlegbar. Bei sehr geringen H_2O_2 -Konzentrationen ist eine leichte Verschiebung zu positiven Potentialen vorhanden, bei $10^{-3} \text{ m H}_2\text{O}_2$ -Lösung ist dagegen kein Unterschied des Dunkelpotentials festzustellen. Die durch Belichtung erreichbare Potentialdifferenz wird mit steigender H_2O_2 -Konzentration geringer. Bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ beträgt sie 33% und bei 10^{-3} m nur 3% der ohne H_2O_2 in NaOH gemessenen Werte.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0.1m NaOH	-160	-920	-760
+ H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$)	- 80	-330	-250
+ H_2O_2 (10^{-3} m)	-175	-190	- 20

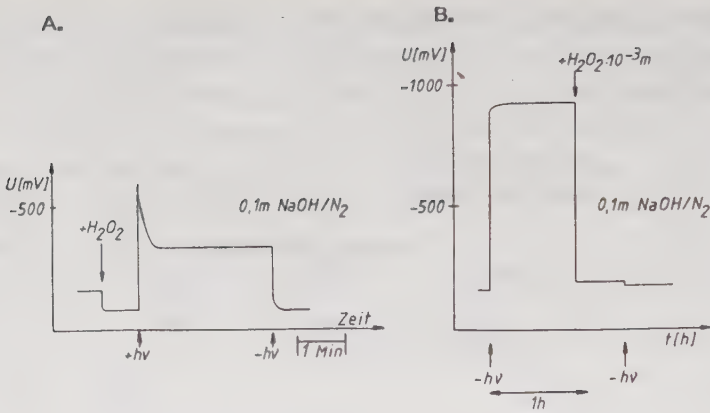


Abb. 4.10. Potentialänderung von TiO_2 durch Zugabe von H_2O_2 und Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: A.: $0.1\text{m NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 (5 \cdot 10^{-5}\text{m})$; B.: $0.1\text{m NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 (10^{-3}\text{m})$

Die Messung bei sehr niedriger H_2O_2 -Konzentration zeigt außerdem ein Überschießen des Photopotentials zu Belichtungsbeginn, bevor sich innerhalb von 5 Minuten das Gleichgewichtspotential einstellt.

4.3.2. Strom-Potentialmessungen

$5 \cdot 10^{-5}\text{m H}_2\text{O}_2$ in 0.1m NaOH

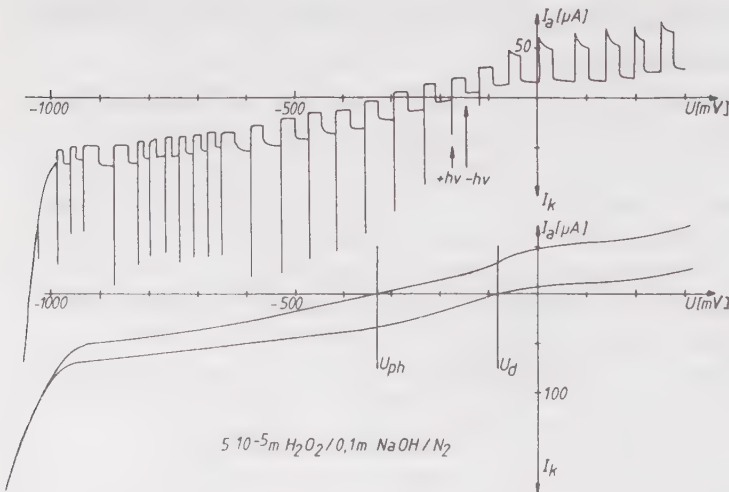


Abb. 4.11. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Belichtung unter Stickstoff
Elektrolyt: $5 \cdot 10^{-5}\text{m H}_2\text{O}_2 / 0.1\text{m NaOH}$; Vorschub: 1 mV/sec ; Frequenz: $15\text{-}30\text{ sec } +h\nu, 15\text{-}30\text{ sec } -h\nu$

Die Strom-Potentialkurve in sehr verdünnter H_2O_2 -Lösung bei pH 13 zeigt eine deutliche Zunahme des kathodischen Dunkelstroms im Bereich negativer Potentiale. Der kathodische Dunkelstrom beginnt bereits bei -100 mV, in reiner NaOH dagegen bei -950 mV. Ab ca. 0 mV entsprechen die Kurven weitgehend dem in NaOH ermittelten Verlauf.

Die Photokurve zeigt einen anodischen Photostrom von -50 μA . Der partielle anodische Photostrom beginnt bei ca. -100 mV. Damit hat sich das Flachbandpotential durch H_2O_2 nicht verändert. Dagegen erkennt man bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen Kurve im Gegensatz zu Messungen in NaOH stark ausgeprägte kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn. Sie treten im Potentialbereich $-1000 < U < -100$ mV auf. Diese kathodischen Transienten müssen auf einer Reduktion des adsorbierten H_2O_2 beruhen.

$10^{-3}\text{m H}_2\text{O}_2$ in 0.1m NaOH

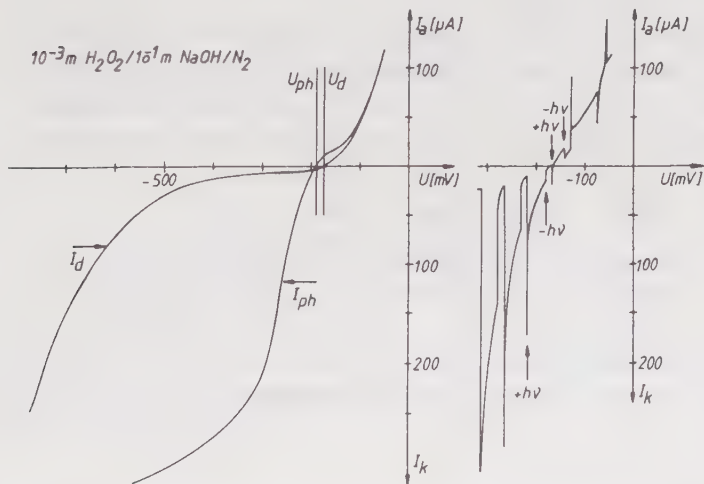


Abb. 4.12. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-3}\text{m H}_2\text{O}_2/0.1\text{m NaOH}$; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 30-60 sec +hv, 30-60 sec -hv

Die Dunkelkurve von TiO_2 in $10^{-3}\text{m H}_2\text{O}_2$ -Lösung bei pH 13 zeigt einen kleineren Potentialbereich, in dem kein oder nur ein sehr geringer Dunkelstrom fließt, als bei Messungen in reiner NaOH. Im Bereich negativer Potentiale, $U \leq -300$ mV, fließt ein kathodischer Dunkelstrom der ab $U < -700$ mV stark ansteigt. Der anodische Dunkelstrom beginnt bei $U > -175$ mV und steigt in Richtung positiver Potentiale schnell an. Die Potentialbereiche, in denen die Dunkelreduktion und Oxidation am TiO_2 stattfindet, sprechen dafür, daß es sich nicht um eine Reak-

tion von H_2O handelt. Die H_2 -Entwicklung aus H_2O kann bei pH 13 frühestens bei $U \leq -996$ mV und die O_2 -Entwicklung bei $U \geq +235$ mV einsetzen. Es dürfte sich also sowohl um eine Dunkelreduktion als auch um eine Dunkeloxidation des H_2O_2 in Abhängigkeit vom angelegten Potential handeln.



Bei der höheren H_2O_2 -Konzentration kehrt sich außerdem über einen weiten Potentialbereich die Richtung der Photoströme um. Während in reiner NaOH und auch bei H_2O_2 -Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-5}$ m anodische Photoströme über den gesamten Messbereich beobachtet werden, sind in 10^{-3} m H_2O_2 -Lösung starke kathodische Photoströme vorhanden. Ein anodischer Photostrom ist nur im Bereich $-200 < U < -100$ mV zu beobachten. Bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen I/U-Kurve erkennt man den Richtungswechsel der Photoströme bei $-200 < U < -100$ mV deutlich.

Betrachtet man die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen, so erkennt man im Potentialbereich $U \leq -200$ mV sehr starke kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn. Sie erreichen Werte bis zu $I_k = +2.1$ mA. Die kathodischen Gleichgewichtsströme betragen bei $U \leq -250$ mV im Mittel nur 16% der kathodischen Stromspitzen.

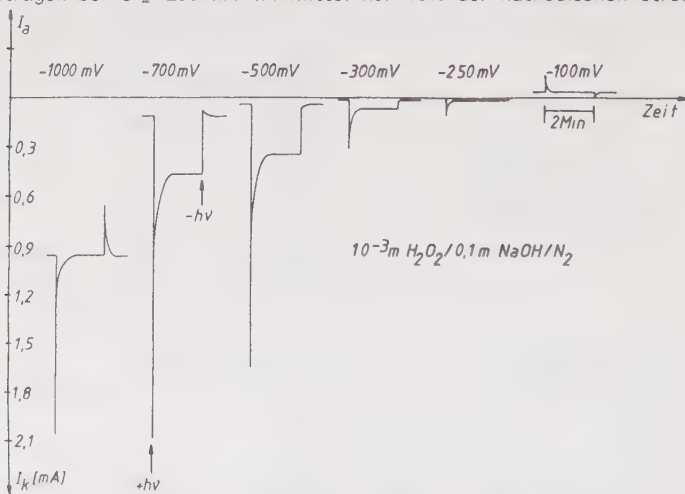


Abb. 4.13. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 10^{-3} m $\text{H}_2\text{O}_2/0.1$ m NaOH

Das Maximum der partiellen kathodischen Photoströme ($+365 \mu\text{A}$) liegt zwischen -600 und -700 mV. Bei Beendigung der jeweiligen Belichtung ist im Bereich $-1000 < U < -600$ mV ein anodischer Dunkelstrom vorhanden. Der partielle ano-

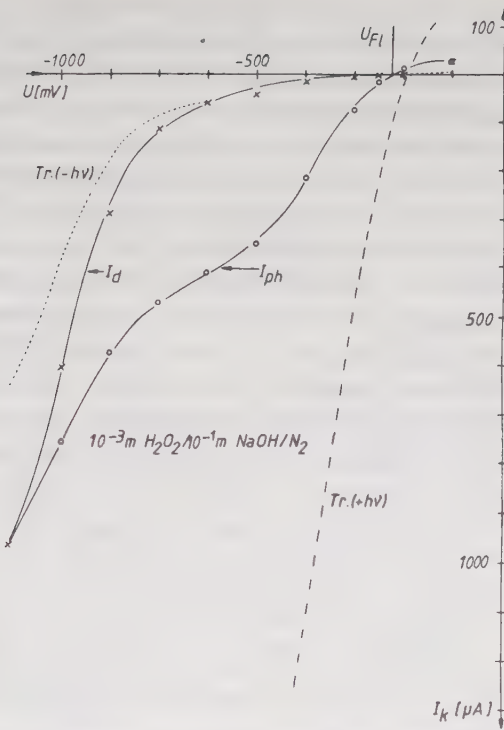


Abb. 4.14. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $10^{-3} \text{ m H}_2\text{O}_2 / 0.1 \text{ m NaOH}$; Tr. (+hv), Tr. (-hv): Transienten zu Beginn
und Beendigung der Belichtung

dische Photostrom beginnt bei -225 mV. Damit hat sich das Flachbandpotential der TiO_2 -Elektrode durch die höhere H_2O_2 -Konzentration stark zu positiveren Potentialen verschoben.

4.4. Versuche mit H_2O_2 -vorbehandeltem TiO_2 bei neutralem pH unter Stickstoff

Zur Adsorption von H_2O_2 an einer TiO_2 -Elektrode wurde diese in eine $10^{-3} \text{ m H}_2\text{O}_2$ -Lösung getaucht und unter Stickstoff und ständigem Rühren 12 Stunden unter Lichtausschluß darin belassen. Danach wurde die Elektrode mit destilliertem Wasser abgespült, um nicht adsorbiertes H_2O_2 zu entfernen.

Aus Adsorptionsversuchen von H_2O_2 an TiO_2 unter Luft ergibt sich bei Adsorptionszeiten von 12 Stunden, einer H_2O_2 -Konzentration von 10^{-3} m und einer TiO_2 -Menge von 1 g/50ml eine Abnahme der H_2O_2 -Konzentration, die einer Belegung von ca. $30\text{-}40 \mu \text{ mol H}_2\text{O}_2/\text{g TiO}_2$ entspricht. Direkt auf der Ober-

fläche der getrockneten TiO_2 -Präparate konnten nur ca. $15 \mu\text{mol H}_2\text{O}_2/\text{g TiO}_2$ nachgewiesen werden (Desorptionsversuche). Da der Blindzerfall von H_2O_2 an TiO_2 in sehr verdünnten Lösungen gering ist, dürfte der Unterschied vor allem darauf zurückzuführen sein, daß die Proben intermediär getrocknet wurden und die Desorptionsmessungen nicht direkt nach erfolgter Adsorption vorgenommen wurden (adsorbiertes H_2O_2 zerfällt an trockenem TiO_2). Deshalb wird hier die Belegung, die sich aus der (H_2O_2) -Abnahme bei Adsorptionsversuchen ergibt, als Berechnungsgrundlage genommen (52). Dementsprechend kann man annehmen, daß auf der mit TiO_2 belegten Platin-Elektrode (ca. $2,5 \text{ mg TiO}_2$) ungefähr $100 \text{ nmol H}_2\text{O}_2$ adsorbiert werden. Die der UV-Belichtung ausgesetzte Seite der Elektrode dürfte also eine H_2O_2 -Belegung von 50 nmol aufweisen. Das elektrochemische und photoelektrochemische Verhalten der so behandelten TiO_2 -Elektrode wurde in $0,1\text{m NaClO}_4$ unter Stickstoff untersucht. Die sich durch Belichtung ausbildende Potentialdifferenz wird durch die sehr geringe H_2O_2 -Adsorption kaum beeinflußt, wohl aber die absolute Lage der Potentiale.

Elektrolyt	Elektrode	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
$0,1\text{m NaClO}_4$	TiO_2	+ 90	-665	-755
$0,1\text{m NaClO}_4$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	+180	-550	-730
$10^{-3}\text{m H}_2\text{O}_2/0,1\text{m NaClO}_4$	TiO_2	+240	+ 15	-225

Die Potentialverschiebung erfolgt, wie auch bei Messungen in H_2O_2 -haltigen Lösungen, in positiver Richtung.

Betrachtet man das Strom-Potentialverhalten, so stellt man eine Verminderung des anodischen Photostroms um ca. 50% fest. Verglichen werden jeweils die anodischen Photoströme bei $U = U_d$.

Elektrolyt	Elektrode	I_a (μA)
$0,1\text{m NaClO}_4$	TiO_2	-57
$0,1\text{m NaClO}_4$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	-25

Im Bereich negativer Potentiale, $0 > U > -700 \text{ mV}$, ist ein geringer kathodischer Dunkelstrom zu beobachten, der ohne H_2O_2 -Belegung nicht auftritt. Außerdem sind bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen I/U -Kurve kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn zu beobachten, die ohne H_2O_2 -Belegung des TiO_2 nicht vorhanden sind.

Die sehr geringe Belegung mit H_2O_2 führt also zu einer merklichen Veränderung des photoelektrochemischen Verhaltens der TiO_2 -Elektrode.

Bei der Adsorption von H_2O_2 an TiO_2 nimmt man eine Chemisorption von Peroxogruppen auf der Oberfläche an. Die Chemisorption erfolgt durch Reaktion

mit den basischen Oberflächen-Hydroxylgruppen. Für diese Annahme spricht die starke Behinderung der H_2O_2 -Adsorption nach Vorbelegung der Oberfläche mit Phosphat oder Fluorid (Phosphat- und Fluoridadsorption an den basischen OH-Gruppen) (41,62). Dadurch wird die Konzentration der für den anodischen Photostrom entscheidenden OH-Gruppen vermindert, was zu einer Absenkung des Oxidationsstroms führt.

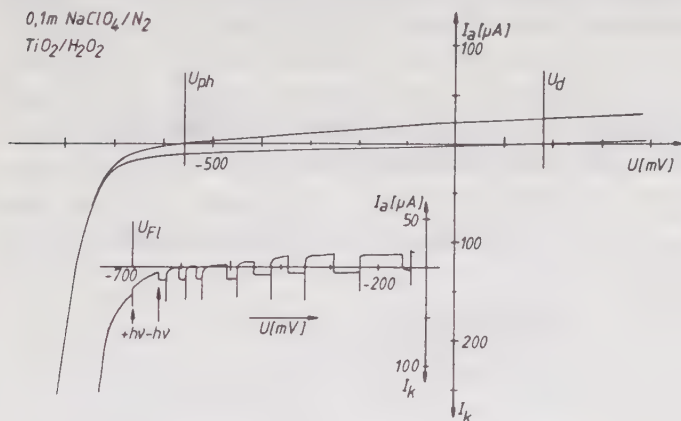
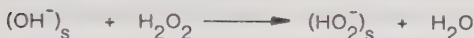
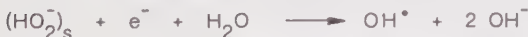


Abb. 4.15. Strom-Potentialkurven von mit H_2O_2 -belegtem TiO_2 unter Stickstoff mit und ohne Bestrahlung
 Elektrolyt: 0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 30-60 sec +hv, 30-60 sec -hv

Die auftretenden kathodischen Transienten bei Belichtung sprechen dafür, daß adsorbierte HO_2^- - oder O_2^{2-} -Ionen teilweise durch photochemisch erzeugte Elektronen im Leitungsband des TiO_2 reduziert werden können.



Die OH-Radikale auf der Oberfläche können sowohl zu H_2O_2 dimerisieren als auch unter Aufnahme von Leitungsbandelektronen (Rückreaktion) erneut Oberflächen-Hydroxylgruppen bilden (107).



Es ist auch möglich, daß die Radikale auf der Oberfläche mit physisorbierten OH^- -Ionen in der äußeren Helmholtzschicht unter Bildung von $(\text{OH}^\bullet)_{\text{aq}}$ reagie-

ren $(\text{OH}^*)_{\text{s}} + (\text{OH}^-)_{\text{aq}} \longrightarrow (\text{OH}^-)_{\text{s}} + (\text{OH}^*)_{\text{aq}}$, die dann ihrerseits zu H_2O_2 dimerisieren, so daß wieder H_2O_2 entsteht, das erneut adsorbiert werden kann.

Das thermodynamische Gleichgewichtspotential für das Redoxpaar $\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$ liegt für pH 7 bei 69 mV/SCE. Die Bandkante des TiO_2 müßte laut Beginn des partiellen anodischen Photostroms bei ca. -700 mV liegen. Bei kathodischer Polarisation wird dann das Fermi-Niveau ($U_{\text{d}} = +180$ mV) des Halbleiters negativer als das Redoxpotential $\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$. Nimmt man nun durch H_2O_2 -Adsorption gebildete Oberflächenzustände an, die auf einem ähnlichen Energieniveau liegen wie $\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$, so ist ein Elektronenfluß aus dem Leitungsband über diese Oberflächenzustände denkbar.

4.5. Vergleich der Potentiale und Ströme im System H_2O_2 unter Stickstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert und der H_2O_2 -Konzentration

pH	H_2O_2 (Mol/l)	U_{d} (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)	U_{F1} (mV)	%
1	-	+510	-270	-780	- 350	
1	$1 \cdot 10^{-3}$	+655	+ 60	-595	- 125	24
7	-	+ 90	-665	-755	- 825	
7	$1 \cdot 10^{-3}$	+240	+ 15	-225	- 200	70
6,3	$1 \cdot 10^{-1}$	+270	+250	- 20	-	97
6,3*	$1 \cdot 10^{-1}$	+250	+220	- 30	- 600	96
13	-	-160	-920	-760	-1030	
13	$5 \cdot 10^{-5}$	- 80	-330	-250	-1000	67
13	$1 \cdot 10^{-3}$	-175	-190	- 15	- 225	98

% : Abnahme der Photopotentialdifferenz durch Anwesenheit von H_2O_2

* : ohne Leitsalzzusatz

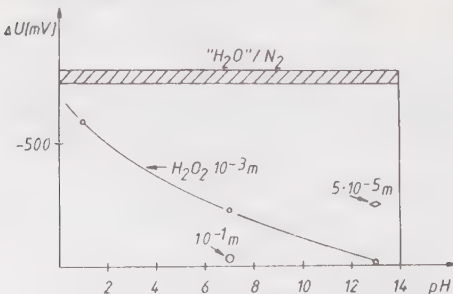


Abb. 4.16. Potentialänderung (ΔU) von TiO_2 durch Bestrahlung unter Stickstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert

Elektrolyt: H_2O_2 (HClO_4 , NaClO_4 , NaOH)

○ H_2O_2 10^{-3} m (HClO_4 , NaClO_4 , NaOH)

○ H_2O_2 10^{-1} m/ NaClO_4

◇ H_2O_2 $5 \cdot 10^{-5}$ m/ NaOH

Die gemessenen Potentialdifferenzen durch Belichtung werden mit steigender OH^- -Konzentration bei gleichbleibendem H_2O_2 -Gehalt kleiner. Bei gleichem pH-Wert senkt eine höhere H_2O_2 -Konzentration den Wert der Photospannung.

Die gleiche Abhängigkeit zeigen die Flachbandpotentiale. Der anodische Photostrom beginnt im basischen Bereich bei wesentlich positiveren Potentialen. Je stärker basisch das Milieu, desto stärker ist die Verschiebung von U_{Fl} . Die Tendenz zur Ausbildung von kathodischen Transienten und kathodischen Photoströmen im Bereich negativer Potentiale steigt mit größer werdendem pH-Wert. Der Einfluß von H_2O_2 auf das Strom-Potentialverhalten einer TiO_2 -Elektrode ist im basischen Milieu am ausgeprägtesten.

Eine steigende H_2O_2 -Konzentration führt zu einer Verkleinerung des Potentialbereichs, in dem kein oder nur ein sehr geringer Dunkelstrom fließt. Die kathodischen Dunkelströme setzen bei positiveren Potentialen ein und sind wesentlich höher. Der Beginn der anodischen Dunkelströme wird dagegen zu negativeren Potentialen durch Anwesenheit von H_2O_2 verschoben.

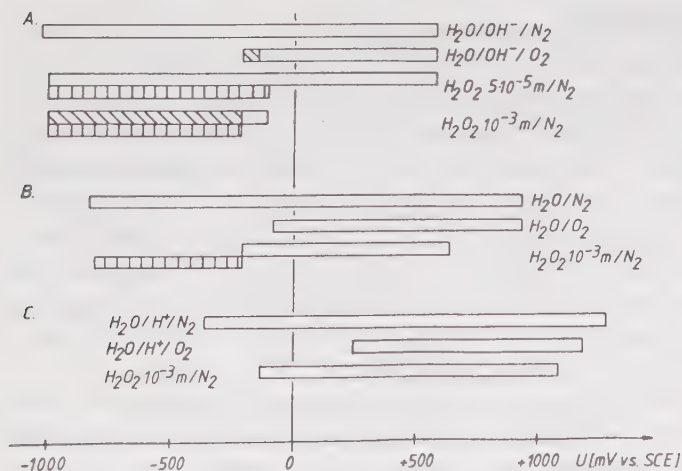


Abb. 4.17. Photoströme im System "H₂O" und H₂O₂

□ anodisch; ▨ kathodisch; ▤ kathodische Transienten

A.: pH 13, 0,1m NaOH + H₂O₂; B.: pH 7, 0,1m NaClO₄ + H₂O₂;

C.: pH 1, 0,1m HClO₄ + H₂O₂ unter N₂; pH 2, 0,01m HClO₄ unter O₂

5. H₂O-Photolyse bei Anwesenheit von CO₃²⁻/HCO₃⁻

Bei den Experimenten im alkalischen Milieu ergaben sich große Unterschiede bezüglich des photoelektrochemischen Verhaltens einer TiO₂-Elektrode. Je nachdem, wie lange die aus Titrisol-Lösungen hergestellte NaOH bereits verwendet wurde, war eine Änderung der durch UV-Licht erreichbaren Potentialdifferenz erkennbar. Die Potentialdifferenz wurde mit der Zeit immer geringer. Vor allem trat dieser Effekt bei Messungen unter Luft auf. Darum lag der Verdacht nahe, daß das in der Luft vorhandene CO₂, welches sich in NaOH anreichert, für diese Abweichungen verantwortlich ist.

Deshalb wurde im folgenden eine unter N₂-Atmosphäre hergestellte und aufbewahrte 0.1m NaOH zur Messung verwendet, die dann mit definierten Mengen Na₂CO₃ · 10 H₂O versetzt wurde. Außerdem wurde der Einfluß eines Zusatzes von Na₂CO₃ · 10 H₂O auf das elektrochemische Verhalten einer in NaClO₄-Lösung befindlichen TiO₂-Elektrode untersucht.

5.1. Untersuchungen in wässriger Na₂CO₃-Lösung unter Stickstoff

5.1.1. Potentialmessungen

Bei Zugabe geringer Mengen Na₂CO₃ (10⁻³m) zu einer 0.1m NaClO₄-Lösung verschiebt sich das Dunkelpotential U_d. Durch Hydrolyse von Na₂CO₃ wird ebenfalls der pH-Wert geändert und die Potentialverschiebung erfolgt wie bei Zugabe von NaOH in Richtung negativerer Potentiale. Das leichte Überschießen des Dunkelpotentials bei Zugabe des Salzes dürfte mit der Gleichgewichtseinstellung zwischen Elektrolyt und Halbleiteroberfläche zusammenhängen. Das Dunkelpotential beträgt in 10⁻³m Na₂CO₃-Lösung -80 mV. Bei Bestrahlung mit UV-Licht ergibt sich die durch Belichtung bedingte Potentialänderung zu -370 mV. Sie ist um 50% geringer als in reiner NaClO₄-Lösung (ΔU = -755 mV), und bleibt auch bei längerer Bestrahlungszeit erhalten. Erhöht man die Konzentration an Na₂CO₃ (0.1m), so ergibt sich eine Potentialdifferenz von -330 mV. Die höhere Carbonatkonzentration hat also eine geringfügige weitere Verkleinerung der Potentialänderung zur Folge.

Elektrolyt	pH	U _d (mV)	U _{ph} (mV)	ΔU (mV)
NaClO ₄	7.0	+ 90	-665	-755
Na ₂ CO ₃ /NaClO ₄	8.7	- 80	-450	-370
Na ₂ CO ₃	9.7	- 70	-400	-330
NaOH*	9.7 *	+ 14*	-769*	-783*

(* = berechnet aus Geraden von U_d und U_{ph} als Funktion des pH-Wertes unter Stickstoff; s. Kap. 7.1.)

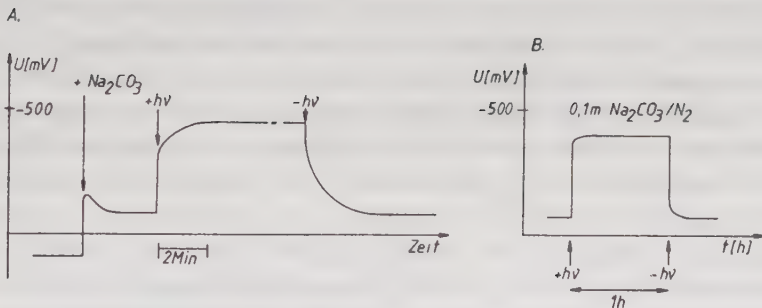


Abb. 5.1. Potentialänderung von TiO₂ durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: A.: 0.1m NaClO₄ + Na₂CO₃ (10⁻³m); B.: 0.1m Na₂CO₃

Kleine Konzentrationen von Na₂CO₃ haben also bereits eine starke Wirkung auf das ausbildbare Photopotential an einer TiO₂-Elektrode. Die Verkleinerung der Potentialdifferenz ΔU ist wahrscheinlich bedingt durch die starke Adsorption und Reduktion von CO₃²⁻ an einer TiO₂-Elektrode. Dadurch werden Elektronen aus dem Leitungsband entfernt, die Bandverbiegung geht nicht mehr so stark zurück wie in "H₂O", da die Dichte der Ladungsträger geringer ist. Andererseits ist es auch möglich, daß durch Adsorption von Carbonat an der Oberfläche die Bandkanten des TiO₂ in Richtung positiverer Potentiale verschoben werden und die Bandverbiegung somit bei offenem Stromkreis geringer ist. Durch Adsorption von Carbonat an der TiO₂-Oberfläche wird die negative Oberflächenladung größer.



Wird dagegen HCO₃⁻ an der Oberfläche adsorbiert, bleibt die Oberflächenladung erhalten. Inwieweit eine Änderung der Oberflächenladung für das veränderte elektrochemische Verhalten des TiO₂ verantwortlich sein könnte, kann man nicht sagen.

Wird die TiO₂-Elektrode bestrahlt, so entspricht die maximal erreichbare Photospannung der Differenz zwischen dem Fermi-Niveau im Dunkeln und dem Fermi-Niveau bei flachen Bändern. Da die Bandkante E_{CS} des Leitungsbandes (entspricht dem Flachbandpotential U_{F1}) aber bei positiveren Potentialen liegt, während das Dunkelpotential zu negativeren Potentialen verschoben wird, ist diese Differenz kleiner als in "H₂O".

5.1.2. Strom-Potentialmessungen

Betrachtet man die Strom-Potentialkurven einer TiO_2 -Elektrode, die sich in einer carbonathaltigen wässrigen Lösung ($10^{-3} \text{ m Na}_2\text{CO}_3/0,1 \text{ m NaClO}_4/\text{pH } 8,7$ und $0,1 \text{ m Na}_2\text{CO}_3/\text{pH } 9,7$) befindet, so stellt man fest, daß der Verlauf der Dunkelkurven durch Zusatz von Carbonat praktisch nicht beeinflusst wird. Benutzt man die in carbonatfreier Lösung ermittelte Gerade für den Beginn des kathodischen Dunkelstroms an einer TiO_2 -Elektrode in Abhängigkeit vom pH-Wert, so ergibt sich ein $U_{\text{on}}(I_k)$ für pH 8.7 von ca. -710 mV und für pH 9.7 von -770 mV.

$$U_{\text{on}}(I_k) = -223 - 55 \text{ pH (mV)} \quad \text{für } \text{H}^+/\text{H}_2 \quad (\text{s. Kap. 3.1.7.})$$

Diese Werte liegen im Bereich der hier im carbonathaltigen System vorhandenen Potentiale. Die H_2 -Entwicklung aus H_2O scheint also durch Anwesenheit von Carbonat nicht beeinflusst zu werden. Dies stimmt auch mit den in der Literatur angegebenen Beobachtungen überein (65).

Bei Belichtung der TiO_2 -Elektrode ist jedoch ein großer Einfluß des Carbonats auf das Strom-Potentialverhalten feststellbar. Der anodische Gesamtstrom beginnt, wie schon bei den Potentialmessungen erkennbar war, bei positiveren Potentialen. Bei $U < -500 \text{ mV}$ fließt kein anodischer Photostrom im Gegensatz zu Messungen im carbonatfreien System.

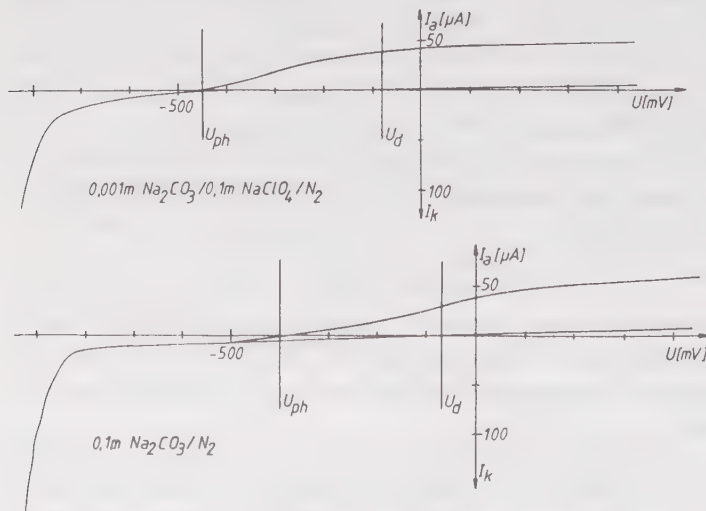


Abb. 5.2. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
 Elektrolyt: $10^{-3} \text{ m Na}_2\text{CO}_3/0,1 \text{ m NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec
 $10^{-1} \text{ m Na}_2\text{CO}_3$; Vorschub: 1 mV/sec

Bei zunehmender anodischer Polarisation gehen die Photokurven dann in den in "H₂O" ermittelten Verlauf über. Bei $U > U_d$ fließt ein anodischer Gesamt-photostrom von etwa - 50 μ A.

Auf den ersten Blick erscheint es also so, als ob bei $U < -500$ mV kein Photoeffekt vorhanden ist. Betrachtet man allerdings die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen, so erkennt man, daß in diesem Potentialbereich kathodische Stromspitzen zu Belichtungsbeginn auftreten. Diese kathodischen Transienten dürften auf einer Photoreduktion von adsorbiertem Carbonat beruhen, die wahrscheinlich nach einem analogen Mechanismus wie die Reduktion von CO₂ an belichteten TiO₂-Suspensionen abläuft. Dort findet man HCOOH, CH₂O, CH₃OH und CH₄ als Reaktionsprodukte. Die Redoxpotentiale für die CO₂ und CO₃²⁻-Reduktion liegen im Potentialbereich der Bandkante des Leitungsbandes von TiO₂, so daß ein Elektronenübergang vom Halbleiter zum Elektrolyten möglich ist (65 - 69).

$E^\circ(\text{CO}_3^{2-}/\text{HCOO}^-) = 57 - 59 \text{ pH (mV vs SCE)}$

Außer den kathodischen Transienten sind keine Photoströme feststellbar, die sonst in diesem Potentialbereich vorhanden sind.

Der partielle anodische Photostrom beginnt in 10⁻³ m Na₂CO₃-Lösung bei -625 mV und in 0.1m Na₂CO₃-Lösung bei -425 mV. In demselben Maß wie die partiellen anodischen Photoströme zunehmen, werden die kathodischen Transienten kleiner und verschwinden ganz bei $U < -100$ mV. Bei $U > +100$ mV treten dann anodische Transienten auf, wie es auch im carbonatfreien System beobachtet wird.

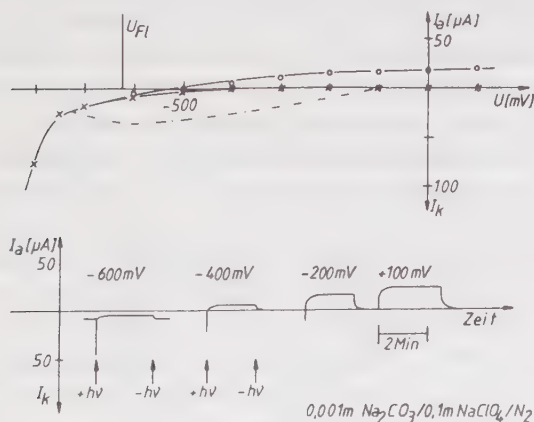


Abb. 5.3. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 10⁻³ m Na₂CO₃/0.1m NaClO₄; ---: Transienten bei +hv

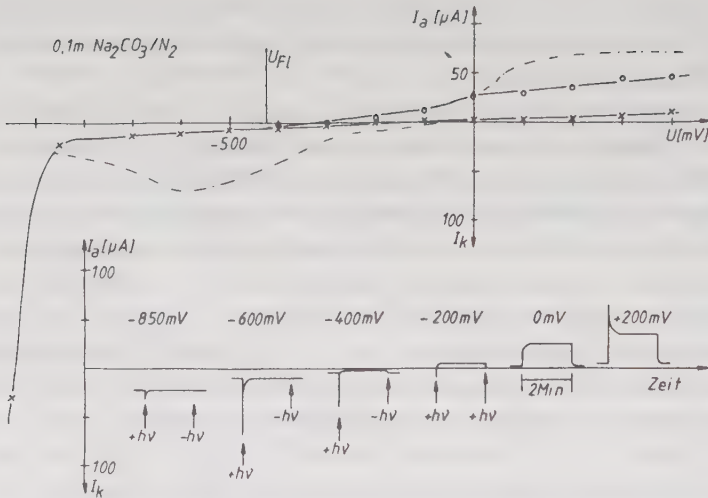


Abb. 5.4. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0.1M Na_2CO_3 ; --- : Transienten bei $+h\nu$

Es ist anzunehmen, daß im Bereich negativer Potentiale die Reduktion von Carbonat durch photochemisch erzeugte Elektronen im Leitungsband des TiO_2 stattfindet. Da keine anodischen Photoströme bei $U < -500$ mV auftreten, findet wahrscheinlich keine H_2O -Oxidation in diesem Potentialbereich statt. Demnach muß dort eine Verbiegung des Leitungsbandes über die Bandkante hinaus vorhanden sein, was eine Verschiebung des Flachbandpotentials durch Anwesenheit von Carbonat bedeutet. Damit ist eine Anreicherung von Elektronen an der Oberfläche des TiO_2 bei Potentialen $U < -500$ mV möglich.

Berücksichtigt man die durch Carbonatzusatz bedingte pH-Änderung und ermittelt die Werte für die entsprechenden pH-Werte aus der in H_2O unter Stickstoff gemessenen Geraden, so ergibt sich folgende Änderung.

pH	" U_{ph} "	" U_{FI} "	U_{ph}	U_{FI}	ΔU_{ph}	ΔU_{FI}
7.0	-618	-727	-	-	-	-
8.7	-713	-822	-450	-625	-263	-197
9.7	-769	-878	-400	-425	-369	-453

" U_{ph} " = -226 - 56 pH (mV) im System " H_2O "

" U_{FI} " = -335 - 56 pH (mV) im System " H_2O "

$U_{\text{ph}}, U_{\text{FI}}$: Potentiale im carbonathaltigen System; $\Delta U = "U" - U$

Je mehr Carbonat vorhanden ist, desto stärker ist die Abweichung (ΔU) der Potentiale von den in " H_2O " unter Stickstoff gemessenen Werten (" U "). In H_2O

unter Stickstoff verschieben sich die Potentiale um -56 mV/pH bei einer Änderung in den alkalischen Bereich. Gleichzeitige Anwesenheit von Carbonat führt zu einer logarithmischen Abhängigkeit der Photo- und Flachbandpotentiale von der Carbonatkonzentration.

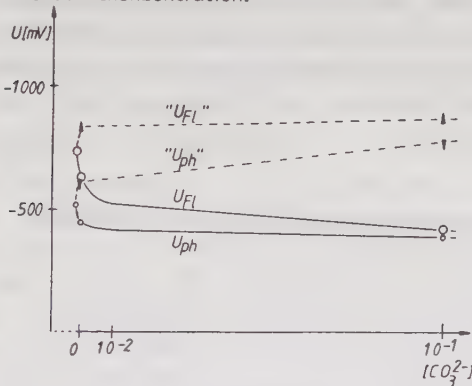


Abb. 5.5. Photo- und Flachbandpotentiale von TiO_2 in Abhängigkeit von der CO_3^{2-} -Konzentration in " H_2O "/ N_2
 U_{ph}' , U_{Fl}' : Potentiale ohne Anwesenheit von CO_3^{2-} in H_2O beim entsprechenden pH-Wert
 U_{ph} , U_{Fl} : Potentiale bei Anwesenheit von CO_3^{2-}

$$U_{ph} = - (336 - 30 \log (\text{CO}_3^{2-})) \text{ (mV)} \quad R = 0,9988$$

$$U_{Fl} = - (425 - 46 \log (\text{CO}_3^{2-})) \text{ (mV)} \quad R = 0,9231$$

Die Gleichungen geben den ungefähren Kurvenverlauf wieder, da zuwenig Messpunkte für eine exakte Bestimmung vorliegen. Die Tendenz zur Verschiebung von U_{ph} in umgekehrter Richtung durch Anwesenheit von CO_3^{2-} ist aber sicher.

Die Tatsache, daß keine kathodischen Gesamtströme vorhanden sind, die eigentlich bei einer Verschiebung der Bänder im Innern des Halbleiters über E_{cs} hinaus vorhanden sein müßten, deutet darauf hin, daß die Andiffusion, Adsorption und Reduktion von Carbonat nicht schnell genug sind, um einen kathodischen Gesamtstrom zu erzeugen. Es ist auch möglich, daß die durch CO_3^{2-} -Reduktion gebildeten HCOO^- -Ionen die Adsorptionszentren blockieren und so eine weitere Reaktion von Carbonat vermindern. Der Verlauf der erreichbaren kathodischen Transienten (gestrichelte Linie in Abb. 5.3.) zeigt, daß bei ca. $U = -600$ mV eine maximale Reduktion von Carbonat stattfindet. Die kathodischen Transienten erstrecken sich über einen Potentialbereich von $-800 < U < -100$ mV. Bei stark negativen Potentialen ($U < -600$ mV) setzt die H_2 -Entwicklung als Konkurrenzreaktion ein. Ab -800 mV findet keine Carbonatreduktion mehr statt (keine kathodischen transienten). Wahrscheinlich ist die H^+ -Reduktion kinetisch günstiger als die Carbonat-Reduktion.

Es ist möglich, daß die in " H_2O " und " $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ " unter N_2 auftretenden kathodischen Transienten ebenfalls auf die Anwesenheit von Carbonat zurückzu-

führen sind. Bei pH 7 sind sie fast nicht vorhanden, bei $\text{pH} > 7$ aber über einen weiten Potentialbereich sichtbar (ca. $-900 < U < -400$ mV). Sie sind allerdings wesentlich schwächer ausgeprägt als in carbonathaltigen Lösungen. Es scheint also trotz ständiger Spülung mit Stickstoff möglich zu sein, daß geringste Mengen CO_2 aus der Luft in die Lösung gelangen. Da aber andererseits sowohl die Potentialänderungen durch Belichtung als auch die Flachbandpotentiale und anodischen Photoströme im Bereich der erwarteten Werte liegen, kann die Konzentration an Carbonat nur sehr gering sein.

5.2. Untersuchungen in Na_2CO_3 -Lösung bei alkalischem pH unter Stickstoff

5.2.1. Potentialmessungen

Eine Zugabe von Na_2CO_3 zu einer 0,1m NaOH-Lösung unter Stickstoff führt zu keiner wesentlichen Änderung des Dunkelpotentials. Die Messung der Photopotentiale zeigt dagegen eine starke Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration. Die erreichbare Potentialdifferenz beträgt bei Zugabe von Na_2CO_3 lediglich 39% (10^{-3} m) und 5% (10^{-1} m) der in carbonatfreier Natronlauge unter Stickstoff gemessenen Werte.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0,1m $\text{Ba}(\text{OH})_2$	-180	-990	-810
0,1m NaOH	-160	-920	-760
10^{-3} m Na_2CO_3 /0,1m NaOH	-190	-490	-300
10^{-1} m Na_2CO_3 /0,1m NaOH	-120	-160	- 40

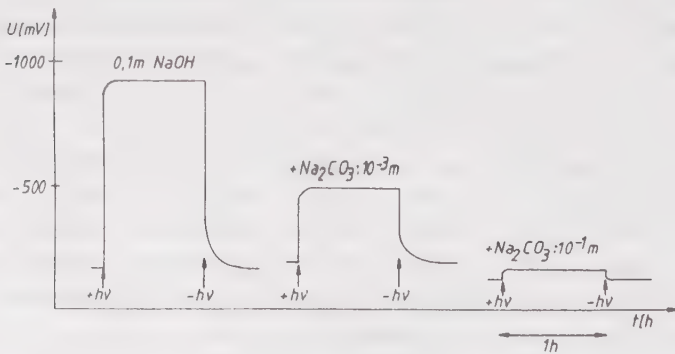


Abb. 5,6. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m NaOH; 10^{-3} m Na_2CO_3 /0,1m NaOH; 10^{-1} m Na_2CO_3 /0,1m NaOH

Die geringe Verkleinerung von ΔU bei NaOH im Vergleich zu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ könnte auf einen geringen Carbonatgehalt der Natronlauge hinweisen, obwohl die Lösung ständig unter Stickstoff gehandhabt wurde. Der Effekt von Carbonat ist in stark alkalischem Milieu wesentlich ausgeprägter als bei Zugabe von Na_2CO_3 zu NaClO_4 . Bei pH 13 liegt fast das gesamte Carbonat als CO_3^{2-} vor, während im schwach basischen Bereich der größte Teil als HCO_3^- vorliegt.

5.2.2. Strom-Potentialmessungen

Ein Zusatz von Na_2CO_3 zu 0.1m NaOH führt zu einer starken Veränderung des Strom-Potentialverhaltens. Im Gegensatz zu den Messungen im schwach basischen Bereich wird bei pH 13 auch der Verlauf der Dunkelkurven beeinflusst. Je mehr Carbonat vorhanden ist, desto stärker verschiebt sich der Beginn des kathodischen Dunkelstroms zu positiveren Potentialen. Bei einer Carbonatkonzentration von 10^{-1}m fließt bereits bei $U \approx -200\text{ mV}$ ein kathodischer Strom. Es muß sich hierbei um eine Reduktion von adsorbiertem CO_3^{2-} handeln, da eine H_2 -Entwicklung aus H_2O bei diesem Potential nicht möglich ist. Die Tatsache, daß bei gleicher Na_2CO_3 -Konzentration in NaOH Dunkelströme auftreten, während dies in NaClO_4 nicht der Fall ist, spricht dafür, daß die Reduktionsreaktion am TiO_2 vorwiegend über adsorbiertes CO_3^{2-} verläuft. In NaClO_4 liegt bei Zugabe von Na_2CO_3 ein Gleichgewicht zwischen Carbonat und Hydrogencarbonat vor (95% HCO_3^- , 5% CO_3^{2-} bei 10^{-3}m ; 80% HCO_3^- , 20% CO_3^{2-} bei 10^{-1}m). Die prozentuale Verteilung wurde aus den Dissoziationskonstanten berechnet.

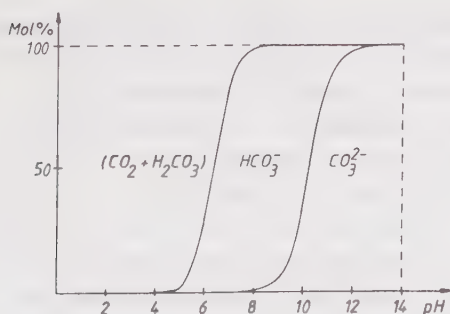


Abb. 5.7. Prozentuale Anteile von $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3$, HCO_3^- und CO_3^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Carbonatkonzentration ist in $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaClO}_4$ geringer und damit auch die Adsorption von CO_3^{2-} an der TiO_2 -Oberfläche.

Der Gesamtphotostrom beginnt in carbonathaltiger NaOH bei positiveren Potentialen. Die Verschiebung beträgt +430 mV ($10^{-3}\text{m Na}_2\text{CO}_3$) und +760 mV ($10^{-1}\text{m Na}_2\text{CO}_3$). Die anodischen Gesamtphotoströme sind ab $U > 0$ mV etwas höher als in reiner NaOH und betragen ca. $-75 \mu\text{A}$.

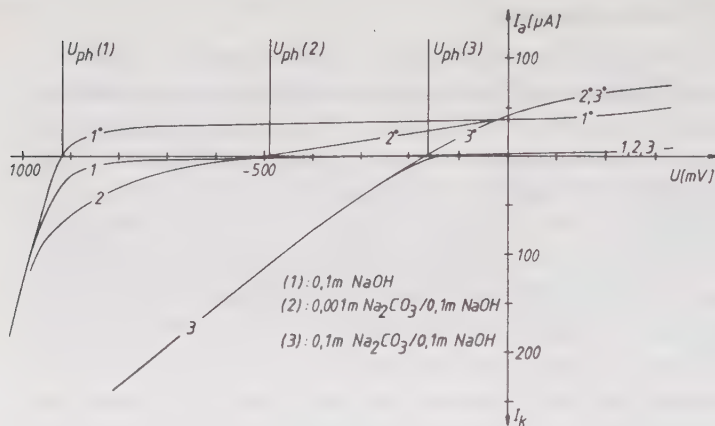


Abb. 5.8. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $\text{NaOH} + \text{CO}_3^{2-}$; Vorschub: 1 mV/sec; 1'/2'/3': Photokurven; 1/2/3: Dunkelkurven

Betrachtet man die mit Intervallbelichtung aufgenommene Strom-Potentialkurve, so erkennt man, wie bei carbonathaltigen NaClO_4 -Lösungen, auch hier kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn. Sie treten im Potentialbereich von ca. $-900 < U < -200$ mV auf. In diesem Potentialbereich fließt in $10^{-1}\text{m Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung kein Gesamtphotostrom. Bei $U < -900$ mV hören die kathodischen Transienten auf und der normale kathodische Dunkelstrom setzt ein.

Aus den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen in $0,1\text{m Na}_2\text{CO}_3/0,1\text{m NaOH}$ erkennt man, daß zwischen -300 und -800 mV ein kathodischer Gleichgewichtsphotostrom fließt. Das ist im schwachen basischen Bereich nicht der Fall. Die kathodischen Transienten sind sehr ausgeprägt und treten bei Potentialen bis $U \leq -100$ mV auf. Ab $U > 0$ mV sind, wie auch in reiner NaOH, anodische Transienten zu beobachten. Der partielle anodische Photostrom beginnt bei -300 mV. Damit liegt das Flachbandpotential im Vergleich zur carbonatfreien Natronlauge um +730 mV verschoben. In $10^{-3}\text{m Na}_2\text{CO}_3$ beträgt die Verschiebung +455 mV.

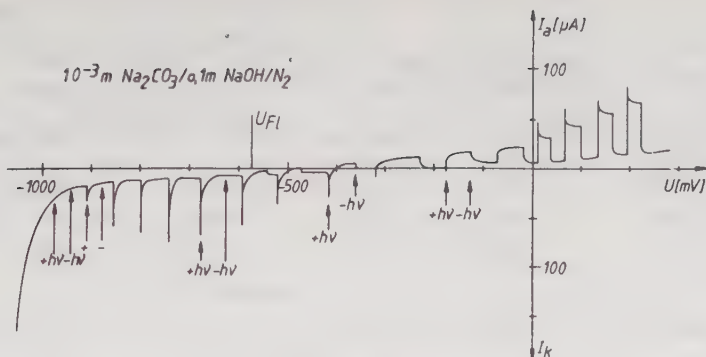


Abb. 5.9. Strom-Potentialkurve von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Stickstoff
Frequenz: 30 sec $+h\nu$, 30 sec $-h\nu$; Vorschub: 1 mV/sec; Elektrolyt: 10^{-3} m Na_2CO_3 /0,1 m NaOH

Der Verlauf der Transienten in carbonathaltiger NaOH (gestrichelte Linie in Abb. 5.10.) zeigt ein Maximum im Bereich von -600 mV.

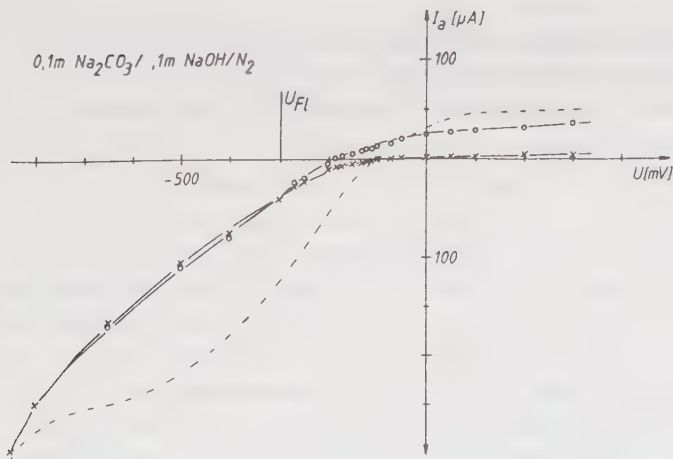


Abb. 5.10. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1 m Na_2CO_3 /0,1 m NaOH

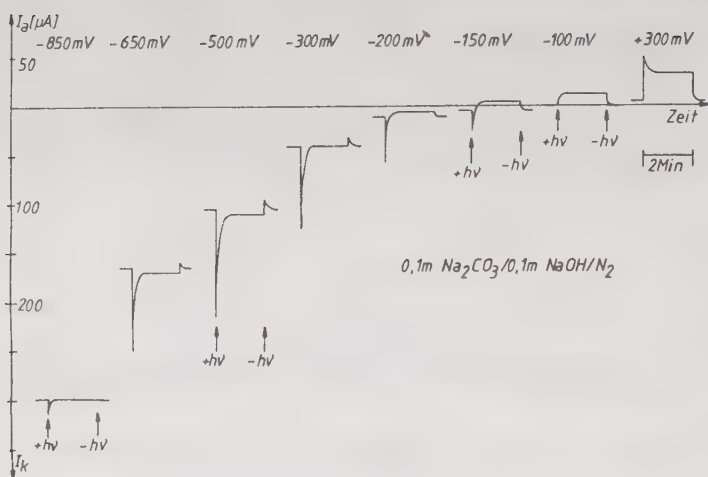


Abb. 5.11. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_{U_j}$; Elektrolyt: $0,1m Na_2CO_3/0,1m NaOH$

Setzt man den Gehalt an Carbonat in Relation zu den gemessenen Potentialen, so stellt man eine logarithmische Abhängigkeit fest. Die angegebenen Kurven geben ein ungefähren Verlauf wieder, da für eine exaktere Bestimmung nicht genügend Messpunkte vorliegen.

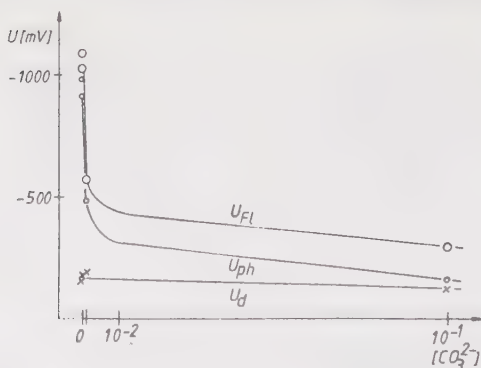


Abb. 5.12. Dunkel- Photo- und Flachbandpotentiale von TiO_2 in Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration in $0,1m NaOH$ unter Stickstoff

$$U_{ph} = -(135 - 90 \log (CO_3^{2-})) \text{ (mV)} \quad R = 0,9806$$

$$U_{FI} = -(255 - 87 \log (CO_3^{2-})) \text{ (mV)} \quad R = 0,9585$$

Das Dunkelpotential U_d wird von Carbonat nicht beeinflusst.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	U_{FI} (mV)
0.1m NaOH	-160	-920	-1030
10^{-3} m Na_2CO_3 /0.1m NaOH	-190	-490	- 575
10^{-1} m Na_2CO_3 /0.1m NaOH	-120	-160	- 300

Zusammenfassend kann man bei Vergleich der carbonatfreien und carbonathaltigen Lösungen folgendes feststellen.

Zugabe von Carbonat führt im basischen Bereich zur Ausbildung von Reduktionsreaktionen am TiO_2 , die umso stärker sind, je größer die Konzentration an OH^- und CO_3^{2-} ist. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über eine spezifische Adsorption von Carbonat und Reduktion durch die Elektronen des Leitungsbandes. Bereits im Dunkeln ist bei pH 13 eine Reduktion festzustellen (kathodischer Dunkelstrom).

Da kathodische Photoströme bei $U > U_{FI}$ ("H₂O") auftreten, die nur durch eine Reaktion der Elektronen im Leitungsband mit dem Elektrolyten erklärt werden können, ist das Flachbandpotential bzw. die Bandkante des TiO_2 durch spezifische Adsorption von CO_3^{2-} in Richtung positiverer Potentiale verschoben. Die Helmholtzschicht wird durch diese Adsorption verändert. Da andererseits die Dunkelpotentiale erhalten bleiben, resultiert daraus eine schwächere Bandverbiegung und damit auch eine geringere Potentialdifferenz bei Belichtung.

Da die Änderung der Flachbandpotentiale in positiver Richtung erfolgt, wird die Elektronendichte im Halbleiter durch spezifische Adsorption (Bildung von Oberflächenzuständen) und Reduktion des Carbonats verringert. Bei der Verschiebung von U_{FI} handelt es sich nicht um einen pH-Wert-Effekt, denn sie erfolgt auch bei gleichbleibendem pH-Wert (CO_3^{2-} in NaOH).

Die H₂-Entwicklung wird durch Carbonat nicht beeinflusst. Die Reduktion des Carbonats findet bei $-900 < U < -100$ mV statt. Bei Potentialen wo die CO_3^{2-} -Reduktion in Abhängigkeit der jeweiligen Konzentration und des pH-Wertes endet, setzt der kathodische Dunkelstrom im gewohnten Bereich ein. H₂O wird also anscheinend leichter als CO_3^{2-} an TiO_2 reduziert.

5.3. Untersuchungen in Na_2CO_3 -Lösung bei alkalischem pH unter Sauerstoff

Gibt man zu einer 0.1m NaOH unter Sauerstoff Na_2CO_3 , so ändert sich weder das Dunkelpotential der TiO_2 -Elektrode noch das Photopotential.

Zur Kontrolle wurde die Natronlauge vorher unter Stickstoff vermessen, um sicherzugehen, daß dort die erwarteten Potentiale auftreten. Unter Stickstoff waren sowohl bei carbonatfreier als auch bei carbonathaltiger NaOH die erwarteten Potentiale feststellbar.

Unter Sauerstoff erhält man immer den gleichen Kurvenverlauf, unabhängig von der Carbonatkonzentration.

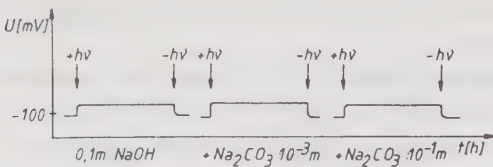


Abb. 5.13. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0.1m NaOH + CO_3^{2-}

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0.1m NaOH	- 90	-135	- 45
10^{-3} m Na_2CO_3 /0.1m NaOH	- 80	-140	- 60
10^{-1} m Na_2CO_3 /0.1m NaOH	- 80	-130	- 50

Bei Messung des Strom-Potentialverhaltens ergibt sich ebenfalls kein Unterschied zwischen carbonatfreier und carbonathaltiger NaOH unter Sauerstoff. In allen Versuchen sind ab ca. $U < -150$ mV kathodische Photoströme bei Intervallbelichtung sichtbar. Ein anodischer Photostrom fließt ab ca. $U > -150$ mV. Die Kurven in carbonathaltiger NaOH sind nahezu identisch mit den Messungen in NaOH unter Sauerstoff (s. Kap. 3.2.5.).

Da Anwesenheit von Carbonat keinen Einfluß hat, ist es wahrscheinlich, daß Sauerstoff bevorzugt am TiO_2 adsorbiert und reduziert wird. Sonst müßte eine Zugabe von Na_2CO_3 zu einer Verstärkung der kathodischen Transienten führen. Die kathodischen Dunkelströme beginnen immer im gleichen Potentialbereich, der im Vergleich zu Messungen unter Stickstoff bei positiveren Potentialen liegt.

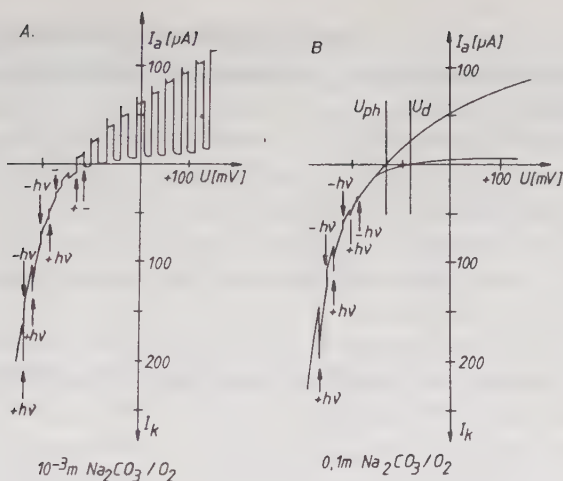


Abb. 5.14. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Sauerstoff
 Elektrolyt: A.: $10^{-3} \text{ m Na}_2\text{CO}_3 / 0,1 \text{ m NaOH}$; B.: $0,1 \text{ m Na}_2\text{CO}_3 / 0,1 \text{ m NaOH}$
 Frequenz: 15 sec $+h\nu$, 15 sec $-h\nu$; Vorschub: 1 mV/sec

5.4. Vergleich der Messungen in Na_2CO_3 -Lösung unter Stickstoff und Sauerstoff

Elektrolyt	U_d (mV)		U_{ph} (mV)		U_{Fl} (mV)	
	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2
0,1m NaOH	-160	- 90	-920	-135	-1030	-140
+ Carbonat (10^{-3} m)	-190	- 80	-490	-140	- 575	-150
+ Carbonat (10^{-1} m)	-120	- 80	-160	-130	- 300	-150

Elektrolyt	$I_k(\text{Tr.})$		I_a (μA)	
	N_2	O_2	N_2	O_2
0,1m NaOH	—	+	- 40	- 85
+ Carbonat (10^{-3} m)	+	+	- 75	- 85
+ Carbonat (10^{-1} m)	+	+	- 75	- 85

$I_k(\text{Tr.})$: kathodische Transienten vorhanden + ; kathodische Transienten nicht vorhanden — ;

Sowohl durch Carbonat als auch durch Sauerstoff wird der Beginn der kathodischen Dunkelströme, das Photopotential (U_{ph}) und das Flachbandpotential (U_{Fl}) zu positiveren Potentialen verschoben.

Die Verschiebung beträgt im System CO_3^{2-}/N_2 zwischen +430 und +760 mV. Ein Wechsel von N_2 - zu O_2 -Atmosphäre führt ohne Carbonat zu einer Änderung von ca. +840 mV der Photopotentiale. Bei Anwesenheit von CO_3^{2-} wird die Verschiebung geringer, sie liegt zwischen +425 und +30 mV. Der Verlauf der Potentialkurven unter N_2 und O_2 ähnelt sich bei hohen Carbonatkonzentrationen, ebenso der Verlauf der Strom-Potentialkurven.

Anscheinend reagieren O_2 und CO_3^{2-} ähnlich in Bezug auf Adsorption und Reduktion an einer TiO_2 -Elektrode. Bei Anwesenheit beider Spezies reagiert bevorzugt der Sauerstoff.

Kathodische Transienten treten bei folgenden Systemen auf: Carbonat unter Stickstoff, " H_2O " unter Sauerstoff und Carbonat unter Sauerstoff. Unter N_2 führt eine Erhöhung der Carbonatkonzentration zu einer Verstärkung der kathodischen Transienten, unter O_2 ist das nicht der Fall. Demnach wird unter Stickstoff CO_3^{2-} und unter Sauerstoff O_2 am TiO_2 reduziert.

Die anodischen Photoströme werden durch Anwesenheit von CO_3^{2-} unter N_2 vergrößert und liegen im Bereich der unter O_2 gemessenen Ströme. Eine Erklärung für die Stromerhöhung kann leider (wie auch bei O_2 , s. Kap. 3.2.) nicht angegeben werden.

6. Versuche mit Carbonsäuren

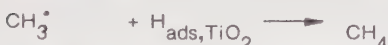
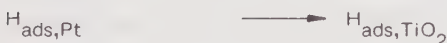
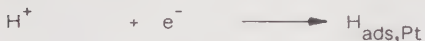
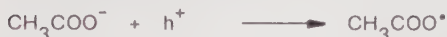
Die photochemische Decarboxylierung von Essigsäure an TiO_2 -Elektroden unter Bildung von CO_2 , C_2H_6 und H_2 ist unter dem Namen "Photo-Kolbe-Reaktion" bekannt (70 - 79).



Die Reaktionen (1)-(3) laufen am TiO_2 und die Reaktion (4) an der Platin-Gegen-elektrode ab. Damit ergibt sich die Gesamtreaktion zu:



Bei Suspensionen mit platinisiertem TiO_2 findet man dagegen neben CO_2 vorwiegend CH_4 (74). Dabei kann man einen Übergang (spill over) der am Platin entstehenden H-Atome zum Trägermaterial (TiO_2) annehmen.



Bei elektrochemischen Experimenten ist also die gleichzeitige Oxidation von CH_3COO^- und Reduktion von H^+ unter Kurzschluß der beiden Elektroden (TiO_2 - und Pt-Elektrode) und Belichtung mit UV-Licht möglich, da das Potential für die CH_3COO^- -Oxidation an TiO_2 bei negativeren Potentialen liegt, als das für die H^+ -Reduktion am TiO_2 oder Pt.

Da bei den Experimenten mit TiO_2 -Suspensionen die photochemische Zersetzung von chlorierten Carbonsäuren (vorwiegend ClCH_2COOH) behandelt wurde (s. Kap. 16.) sollte auch das elektrochemische und photoelektrochemische Verhalten einer mit TiO_2 -belegten Pt-Elektrode in ClCH_2COOH -Lösung untersucht werden. Sowohl die Art und Höhe der Photoströme als auch der Verlauf der Strom-Potentialkurven und die Potentialänderung durch Belichtung kann Auskunft geben über die photochemische Zersetzungsreaktion.

Zusätzlich wurden auch die Systeme Essigsäure/Natriumacetat und Trichlor-essigsäure untersucht, um festzustellen, inwieweit die Chloridsubstitution einen

Einfluß auf das photoelektrochemische Verhalten von TiO_2 hat. Die Versuche wurden sowohl unter Stickstoff- als auch unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.

6.1. Untersuchungen im System $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ unter Stickstoff

6.1.1. Potentialmessungen

Eine mit TiO_2 -belegte Platin-Elektrode zeigt im System $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ eine geringfügig höhere, durch Belichtung bedingte, Potentialänderung als in " H_2O " beim entsprechenden pH-Wert. Weder die Potentialdifferenzen, noch der Verlauf der Potentialänderungen zeigt einen wesentlichen Unterschied bei Verwendung von CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ oder CH_3COOH als Elektrolyt. Die Dunkel- und Photopotentiale werden aber in Abhängigkeit vom pH-Wert verschoben.

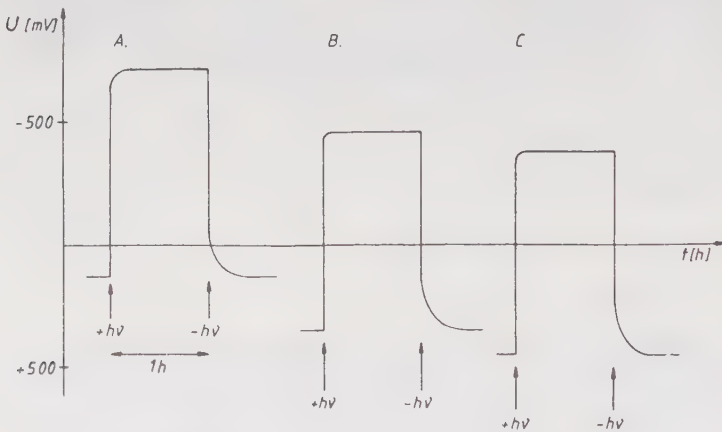


Abb. 6.1. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff

Elektrolyt: A.: 0,1m CH_3COONa ; B.: 0,1m $\text{CH}_3\text{COONa}/0,1\text{m}$ CH_3COOH ; C.: 0,1m CH_3COOH

Elektrolyt	pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
CH_3COONa (0,1m)	8,9	+130	-705	-835
CH_3COONa (0,1m)/ CH_3COOH (0,1m)	4,8	+350	-455	-805
CH_3COOH (0,1m)	2,9	+450	-375	-825

Die Photopotentiale sind über mehrere Stunden stabil und stellen sich ebenso wie die Dunkelpotentiale nach erneutem Ein- und Ausschalten des UV-Lichts wieder ein.

6.1.2. Strom-Potentialmessungen

0,1m CH₃COONa

Die Strom-Potentialkurve der TiO₂-Elektrode bei Belichtung wird im Vergleich zu Messungen in "H₂O" durch CH₃COONa verändert. Die gemessenen anodischen Photoströme liegen bei -100 bis -140 μ A. Sie sind damit mehr als doppelt so hoch wie in H₂O. Das deutet auf eine verstärkte Oxidation an der TiO₂-Elektrode hin. Es läuft die Photo-Kolbe-Reaktion ab:

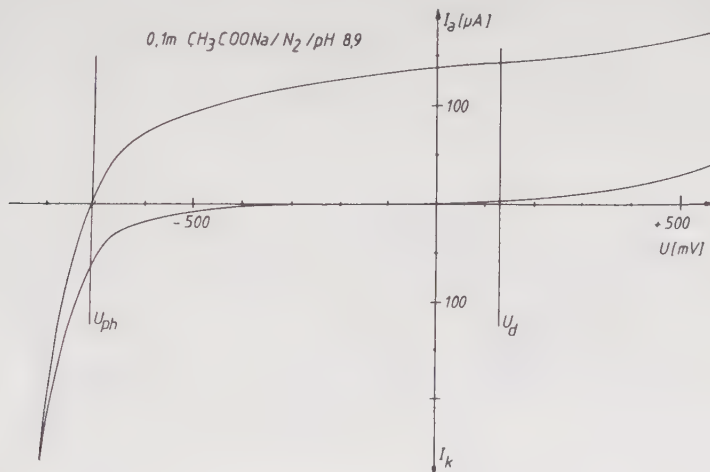
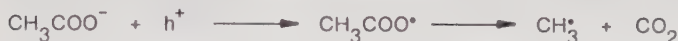


Abb. 6.2. Strom-Potentialkurven von TiO₂ mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m CH₃COONa; Vorschub: 1 mV/sec

Das Acetatanion wird an TiO₂ leichter oxidiert als OH⁻ (79).

Ein kathodischer Dunkelstrom beginnt bei ca. -500 mV und fällt ab ca. -750 mV steil ab. Die gemessenen U_{on}(I_k)-Werte entsprechen den thermodynamischen Werten für die H₂-Entwicklung bei pH 8,9 (E = -758 mV). Somit wird die Reduktionreaktion durch Acetat nicht beeinflusst.

Aus der Messung der partiellen Photoströme ergibt sich das Flachbandpotential U_{F1} in 0,1m CH₃COONa zu -850 mV. Bei einer Bandlücke von ca. 3,2 eV liegt die Kante des Valenzbandes, E_{vs}, dann ca. bei +2,35 eV. Aus den Redoxpotentialen der Reaktionen O₂/OH⁻ und CH₃COO⁻/CH₃COO^{*} erkennt man, daß eine Oxidation von Acetat über die Defektelektronen des Valenzbandes wahrscheinlicher ist. Die Möglichkeit der Überlappung des Valenzbandes von TiO₂ mit E_{red} des Elektrolyten ist bei Acetat eher gegeben.

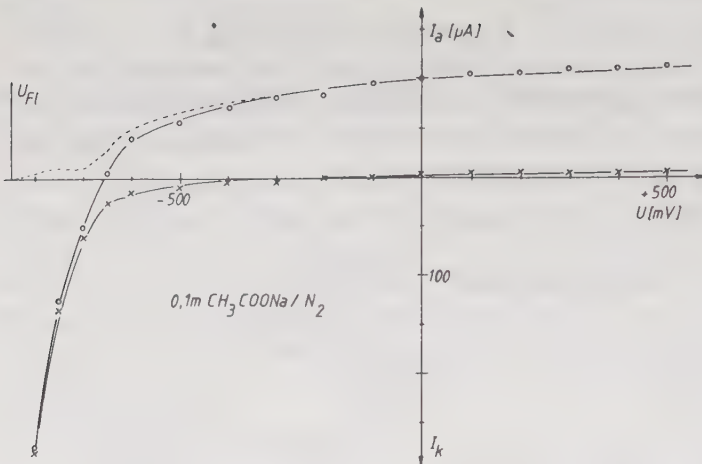
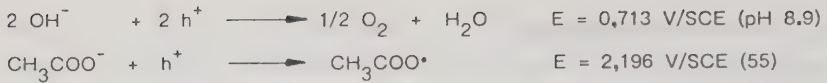


Abb. 6.3. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1m CH_3COONa

Die Photoströme aus den $(I/t)_U$ -Messungen liegen bei -100 bis -125 μA . Ab ca. +950 mV beginnt der anodische Dunkelstrom. Dies ist auf die Oxidation von H_2O zurückzuführen, die bei reinen Pt-Elektroden im gleichen Potentialbereich beginnt. Der partielle anodische Photostrom bleibt erhalten, da er auf der Oxidation von Acetat beruht.

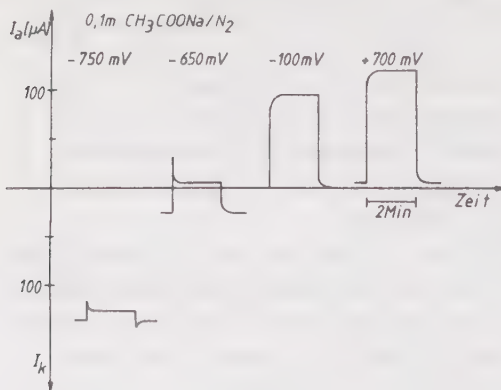


Abb. 6.4. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1m CH_3COONa

0,1m CH₃COONa/0,1m CH₃COOH

Die Messung des Strom-Potentialverhaltens der TiO₂-Elektrode in einer äquimolaren Mischung von HOAc/OAc⁻ ergibt einen anodischen Photostrom von -100 bis -150 µA. Die Photo- und Dunkelkurven sind im Vergleich zu Messungen in 0,1m CH₃COONa auf der Potentialachse, infolge der pH-Änderung, in positiver Richtung verschoben, zeigen aber den gleichen Kurvenverlauf.

Aus den Messungen der partiellen Photoströme ergibt sich das Flachbandpotential der TiO₂-Elektrode zu $U_{FI} = -525$ mV. Die partiellen Photoströme liegen in der Größenordnung von -100 bis -150 µA. Es besteht also kein merklicher Unterschied zwischen der dynamisch gemessenen I/U-Kurve und der sich aus den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen ergebenden Kurve.

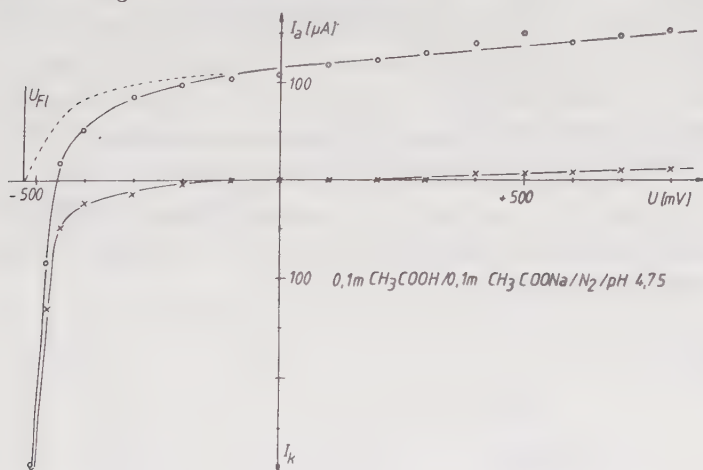


Abb. 6.5. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: HAC/Ac⁻ (jeweils 0,1m)

Die einzelnen $(I/t)_U$ -Messungen zeigen bei $U > 0$ mV anodische Transienten zu Belichtungsbeginn. Im Potentialbereich $+400 < U < +1200$ mV betragen sie ca. -75 µA. Da sie nicht über den gesamten Messbereich gleichmäßig auftreten, ist es unwahrscheinlich, daß sie auf Adsorption und Abreaktion von CH₃COO⁻ zu Belichtungsbeginn beruhen. Außerdem müßten sie dann auch bei den $(I/t)_U$ -Messungen in CH₃COONa auftreten, was aber nicht der Fall ist. Demnach ist es wahrscheinlicher, daß die anodischen Transienten entweder auf einer Abreaktion anderer adsorbierter Spezies oder auf einer parallel einsetzenden Photoreduktionsreaktion beruhen, die den Gleichgewichtsphotostrom senkt. Welcher Fall zutrifft, kann nicht entschieden werden.

Die Dunkelkurve der TiO₂-Elektrode zeigt einen Beginn des kathodischen Stroms

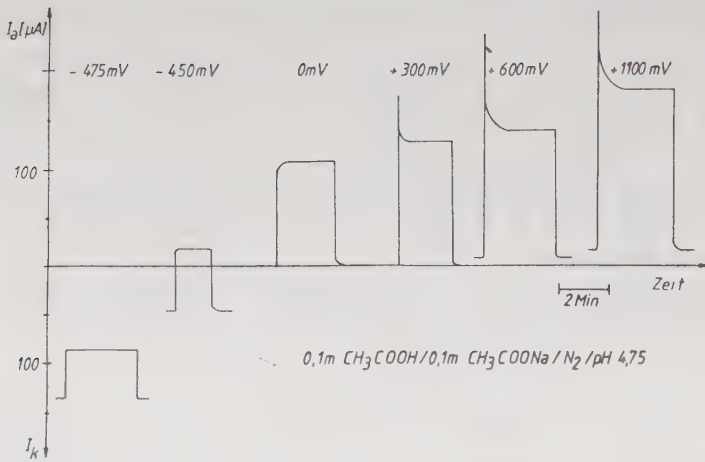


Abb. 6.6. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: HAc/Ac^- (jeweils 0.1 m)

bei $U \leq -300\text{ mV}$. Bei $U < -450\text{ mV}$ steigt der kathodische Dunkelstrom steil an. Der anodische Dunkelstrom beginnt bei ca. $+500\text{ mV}$, bleibt bis 1.1 V sehr gering und steigt dann stark an.

$0.1\text{ m CH}_3\text{COOH}$

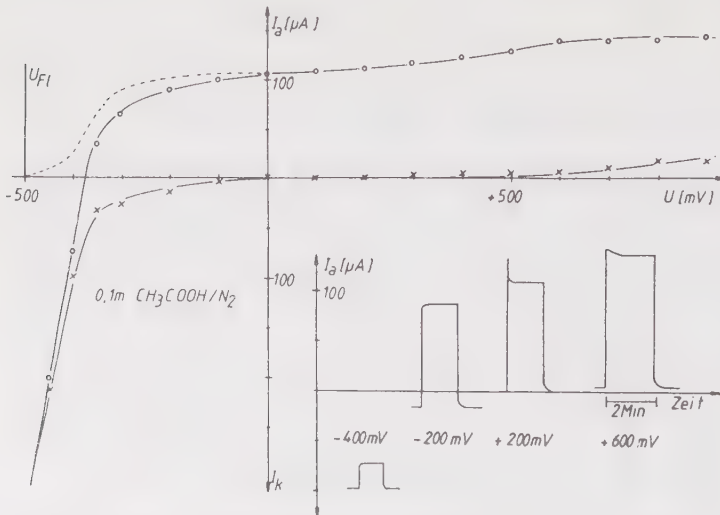


Abb. 6.7. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $0.1\text{ m CH}_3\text{COOH}$

Die Strom-Potentialkurven von TiO_2 in 0.1m CH_3COOH entsprechen in ihrer Form den in CH_3COONa und $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ aufgenommenen Kurven. Die Photokurve zeigt einen anodischen Photostrom von -100 bis -165 μA . Die partiellen anodischen Photoströme aus der $(I/t)_U$ -Messreihe liegen bei -100 bis -125 μA . Die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen zeigen ab $U > -100$ mV anodische Transienten von ca. -20 μA zu Belichtungsbeginn. Der kathodische Dunkelstrom an der TiO_2 -Elektrode ist bei $-100 < U < -350$ mV gering und verstärkt sich ab $U \leq -400$ mV. Der oxidative Dunkelstrom beginnt bei +500 mV, bleibt aber bis +1000 mV sehr gering.

6.1.3. Vergleich der Ströme und Potentiale

Ein Vergleich der gemessenen anodischen Photoströme im System HOAc/OAc^- mit denen im System " H_2O " beim entsprechenden pH-Wert zeigt, daß die anodischen Photoströme bei Anwesenheit von Acetat wesentlich höher sind. Nimmt man den beim jeweiligen Gleichgewichtsdunkelpotential U_d gemessenen partiellen Photostrom als Vergleichswert - $(I_{a,p}/t)_{U_d}$ - so ergibt sich eine Verstärkung von 1 : 2,9.

System " H_2O "

pH	1	2	7	13
$(I_{a,p}/t)_{U_d} (\mu\text{A})$	-45,0	-50,0	-37,5	-32,5

Mittelwert $\overline{I_{a,p}} = -40 \mu\text{A}$

System HOAc/OAc^-

pH	2,9	4,8	8,9
$(I_{a,p}/t)_{U_d}$	-115	-127	-100

Mittelwert $\overline{I_{a,p}} = -114 \mu\text{A}$

pH-Abhängigkeit der Potentiale

Betrachtet man die Abhängigkeit der im System HOAc/OAc^- gemessenen Potentiale vom pH-Wert, so ergibt sich eine durchschnittliche Änderung von 57 mV pro pH-Einheit. Das entspricht dem theoretischen Wert von 58 mV/pH. Es wird also nur die Helmholtzschicht durch die Änderung des pH-Wertes beeinflusst.

pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	U_{FI} (mV)
2,9	+450	-375	-500
4,8	+350	-455	-525
8,9	+130	-705	-850

Damit ergeben sich die Geraden zu:

$$U_d = +605 - 53 \text{ pH (mV)}$$

$$U_{ph} = -199 - 75 \text{ pH (mV)}$$

$$U_{FI} = -284 - 62 \text{ pH (mV)}$$

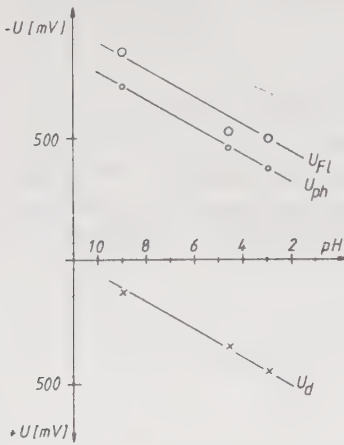


Abb. 6.8. pH-Abhängigkeit der Potentiale im System HAc/Ac^- unter Stickstoff

pH-Abhängigkeit der Dunkelströme

Bei Auftragung der U_{on} -Werte für den kathodischen und anodischen Dunkelstrom der TiO_2 -Elektrode, ergibt sich ebenfalls eine lineare Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH	2,9	4,8	8,9
$U_{on}(I_k) ; (mV)$	- 400	- 450	- 750
$U_{on}(I_a) ; (mV)$	+1200	+1100	+ 950

$$U_{on}(I_k) = - 197 - 61 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,9651$$

$$U_{on}(I_a) = +1309 - 41 \text{ pH (mV)} \quad R = 0,9913$$

Als Beginn des kathodischen oder anodischen Dunkelstroms wird jeweils das Potential (U_{on}) genommen, bei dem die Dunkelströme stark ansteigen.

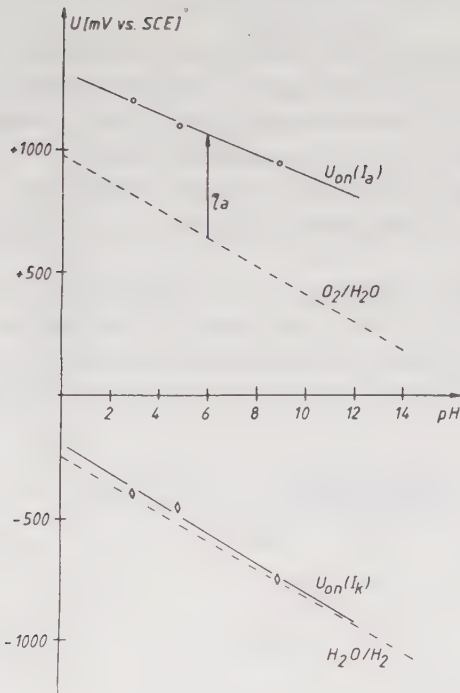


Abb. 6.9. pH-Abhängigkeit der Potentiale für die Wasserzerersetzung an einer TiO_2 -Elektrode unter Stickstoff im System HAc/Ac^-

- O_2/H_2O : thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für O_2/H_2O
- H_2O/H_2 : thermodynamisches Gleichgewichtspotential U_{on} für H_2O/H_2
- $\circ U_{on}(I_a)$: gemessenes Potential, bei dem ein anodischer Strom einsetzt
- $\diamond U_{on}(I_k)$: gemessenes Potential bei dem ein kathodischer Strom einsetzt

Die gefundenen $U_{on}(I_k)$ -Werte stimmen gut mit den thermodynamischen Werten für die H_2 -Entwicklung aus H_2O überein und damit auch mit den an einer Platinelektrode gemessenen Werten. Demnach ist der kathodische Dunkelstrom auf eine Bildung von H_2 zurückzuführen.

Für die Oxidationsreaktion (H_2O/O_2) besteht eine Überspannung η_a von $+417 \pm 54$ mV. Die Oxidation von Acetat kann bei den gemessenen $U_{on}(I_a)$ -Werten noch nicht stattfinden.

6.2. Untersuchungen im System $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ unter Sauerstoff

6.2.1. Potentialmessungen

Unter Sauerstoff erreicht man in $0,1\text{m CH}_3\text{COONa}$ durch Bestrahlung mit UV-Licht eine Potentialänderung der TiO_2 -Elektrode von -175 mV . Die Potentialdifferenz unter Stickstoff ist fast fünfmal so hoch. Auch im System "Acetat" zeigt O_2 also eine starke Wirkung auf das Photopotential. Es ist um $+730\text{ mV}$ verschoben, während das Dunkelpotential nur um $+70\text{ mV}$ verändert wird. Die Potentialänderung unter O_2 entspricht ungefähr dem in " H_2O " unter O_2 gemessenen Wert.

Im sauren Milieu ($0,1\text{m CH}_3\text{COOH}$) verschiebt sich im System "Acetat" unter Sauerstoff das Dunkelpotential um $+305\text{ mV}$ bei einem pH-Unterschied von $\Delta\text{pH} = 6$ (pH 8,9; pH 2,9). Die Größe der Photospannung ΔU wird durch die pH-Änderung nicht beeinflusst, wohl aber die Lage der Dunkel- und Photopotentiale.

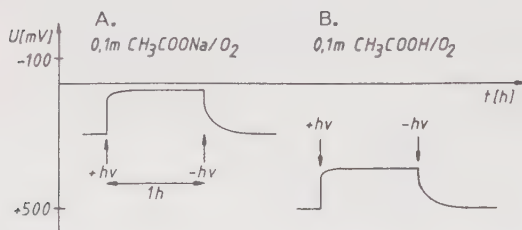


Abb. 6.10. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: A.: $0,1\text{m CH}_3\text{COONa}$; B.: $0,1\text{m CH}_3\text{COOH}$

Elektrolyt	pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
$0,1\text{m CH}_3\text{COONa}$	8,9	+200	+ 25	-175
$0,1\text{m CH}_3\text{COOH}$	2,9	+505	+345	-160

6.2.2. Strom-Potentialmessungen

$0,1\text{m CH}_3\text{COONa}$

Die unter O_2 gemessene Strom-Potentialkurve bei Belichtung zeigt in $0,1\text{m CH}_3\text{COONa}$ einen anodischen Photostrom von -100 bis $-140\text{ }\mu\text{A}$. Die Höhe des Photostroms liegt im Bereich der Werte, die im System " $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ " gefunden wurden.

Betrachtet man die mit Intervallbelichtung aufgenommene I/U -Kurve, stellt man fest, daß der partielle anodische Photostrom bei -100 mV einsetzt. Im Gegensatz zu Messungen in " H_2O " treten keine starken anodischen Transienten

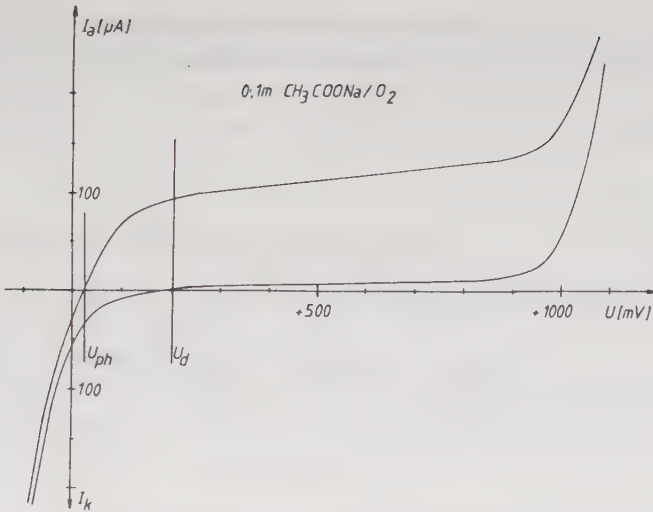


Abb. 6.11. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: $0,1\text{m CH}_3\text{COONa}$; Vorschub: 1 mV/sec

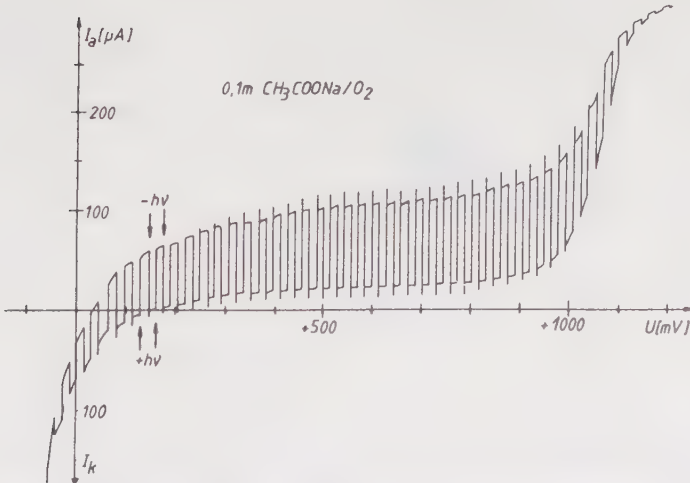


Abb. 6.12. Strom-Potentialkurve von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Sauerstoff
Elektrolyt: $0,1\text{m CH}_3\text{COONa}$; Vorschub: 1 mV/sec ; Frequenz: $15\text{ sec } +hv$, $15\text{ sec } -hv$

zu Belichtungsbeginn auf. Es sind bei Belichtungsende aber kathodische Transienten vorhanden, die in ihrer Größe den anodischen Transienten entsprechen. Dies ist weder in " H_2O " noch in CH_3COONa unter Stickstoff zu beobachten. Es könnte sich um eine im Dunkeln stattfindende Rückreaktion oder um Umladungseffekte auf der Oberfläche handeln (nicht sehr ausgeprägte Transienten).

Die anodischen Transienten treten ab $U > 300$ mV auf. Ein partieller anodischer Photostrom ist bei $-100 < U < 1200$ mV feststellbar.

0.1m CH_3COOH

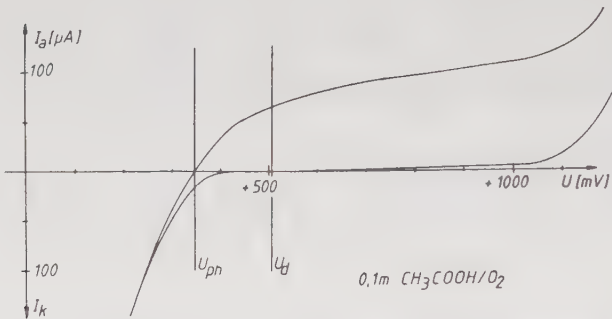


Abb. 6.13. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0.1m CH_3COOH ; Vorschub: 1 mV/sec

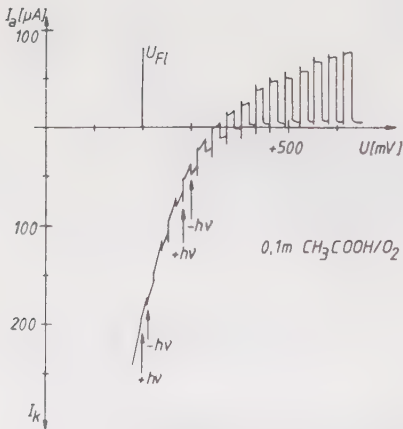


Abb. 6.14. Strom-Potentialkurve von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0.1m CH_3COOH ; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 15 sec $+hv$, 15 sec $-hv$

Bei Messung des Strom-Potentialverhaltens von TiO_2 in Essigsäure ergibt sich ein anodischer Photostrom von -95 bis -130 μA . Die Höhe des anodischen Photostroms wird also durch die pH-Änderung nicht beeinflusst.

Bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen Strom-Potentialkurve stellt man einen Beginn des partiellen anodischen Photostroms bei +200 mV fest. Wie schon bei pH 8,9 treten auch hier leichte anodische Transienten bei Belichtungsbeginn und kathodische Transienten bei Beendigung der Belichtung auf.

6.2.3. pH-Abhängigkeit der Potentiale und Ströme

Die pH-Abhängigkeit der gemessenen Potentiale liegt unter Sauerstoff im Bereich des erwarteten Wertes von 58 mV/pH-Einheit.

$$\Delta U_d = 51 \text{ mV/pH}; \Delta U_{ph} = 53 \text{ mV/pH}; \Delta U_{FI} = 50 \text{ mV/pH}$$

Im Gegensatz zu den in "H₂O" durchgeführten Messungen hat Sauerstoff nahezu keinen Einfluß auf die Größe der Potentialänderungen pro pH-Einheit. Die Steigungen der Geraden, U/pH, entsprechen fast den unter Stickstoff ermittelten Werten.

Bei Auftragung der U_{on} -Werte für den kathodischen und anodischen Dunkelstrom gegen die pH-Werte ergibt sich jedoch eine geringere Verschiebung pro pH-Wert.

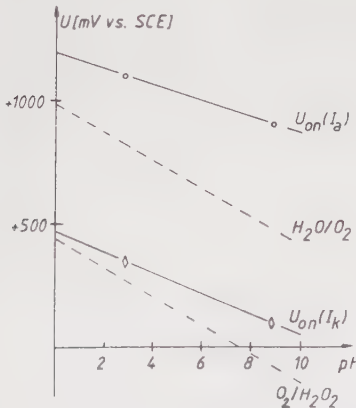


Abb. 6.15. Beginn der anodischen und kathodischen Dunkelströme an einer TiO₂-Elektrode in Abhängigkeit vom pH-Wert im System HAc/Ac⁻ unter Sauerstoff

$U_{on}(I_a)$: Beginn des anodischen Dunkelstroms

$U_{on}(I_k)$: Beginn des kathodischen Dunkelstroms

O_2/H_2O : thermodynamisches Potential für die O₂-Entwicklung aus H₂O

O_2^*/H_2O_2 : thermodynamisches Potential für die H₂O₂-Entwicklung aus O₂

$$U_{on}(I_a) = 1197 - 33 \text{ pH (mV)}$$

$$U_{on}(I_k) = 472 - 42 \text{ pH (mV)}$$

pH	2,9	8,9
$U_{on}(I_k); (mV)$	+ 350	+ 100
$U_{on}(I_a); (mV)$	+1100	+ 900

Der kathodische Dunkelstrom unter O_2 beginnt im Vergleich zur Messung unter N_2 bei positiveren Potentialen ($\Delta = +800$ mV). Die Änderung durch Zugabe von Sauerstoff liegt in der gleichen Größenordnung wie im System " H_2O " unter N_2 und O_2 . Es ist anzunehmen, daß auch hier die Reduktion von O_2 zu H_2O_2 dafür verantwortlich ist. Die gemessenen $U_{on}(I_k)$ -Werte liegen im Bereich der thermodynamischen Werte für die Sauerstoffreduktion. Der Beginn der anodischen Ströme ist an TiO_2 um durchschnittlich +350 mV verschoben, bezogen auf den thermodynamischen Wert für die O_2 -Entwicklung aus H_2O . Damit ist wie unter N_2 eine Überspannung in Bezug auf die O_2 -Entwicklung vorhanden.

6.2.4. Vergleich der Potentiale einer TiO_2 -Elektrode unter Stickstoff und Sauerstoff im System $HOAc/OAc^-$ in Abhängigkeit vom pH-Wert

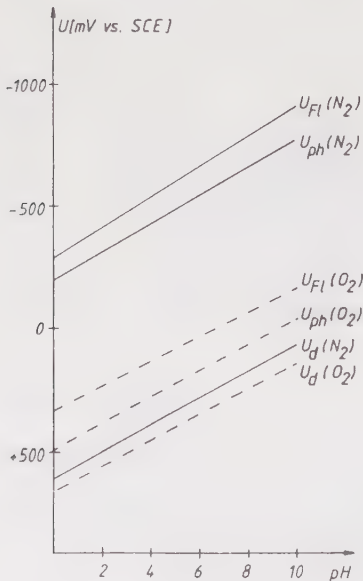


Abb. 6.16. pH-Abhängigkeit der Dunkel, Photo- und Flachbandpotentiale von TiO_2 unter Stickstoff und Sauerstoff im System HAc/Ac^-

pH	U _d (mV)		U _{ph} (mV)		U _{Fl} (mV)	
	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
2,9	+450	+505	-375	+345	-500	+200
4,8	+350	-	-455	-	-525	-
8,9	+130	+200	-710	+ 25	-850	-100

Sauerstoff hat im System HOAc/OAc⁻ genau wie im System "H₂O" den größten Einfluß auf die Photo- und Flachbandpotentiale. Die Geraden der entsprechenden Potentiale werden durch Anwesenheit von Sauerstoff in Richtung positiver Potentiale verschoben.

6.3. Untersuchungen im System ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH unter Stickstoff

6.3.1. Potentialmessungen

0,1m ClCH_2COOH

TiO_2 besitzt in 0,1m ClCH_2COOH (pH 1,9) ein Dunkelpotential von +450 mV. Bei Bestrahlung stellt sich innerhalb von 2 Minuten ein Photopotential von -325 mV ein, das über mehrere Stunden konstant bleibt. Nach Ausschalten des UV-Lichts wird das ursprüngliche Dunkelpotential in ca. 30 Minuten wieder erreicht. Bei erneuter Bestrahlung ergibt sich der gleiche Kurvenverlauf. Die gemessene Photospannung ($\Delta U = -755$ mV) liegt innerhalb der Fehlergrenze der in " H_2O " gefundenen Werte. Die Abklingzeit der Photospannung nach Belichtungsende ist etwas länger als in " H_2O ". Die gemessenen Potentiale liegen in dem für pH 1,9 erwarteten Bereich.

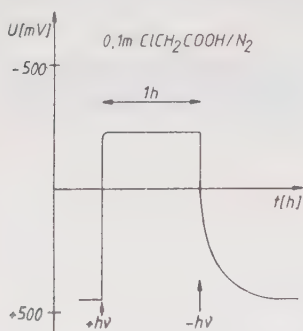


Abb. 6.17. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m ClCH_2COOH

0,1m Cl_3CCOOH

Das Dunkelpotential von TiO_2 in 0,1m Cl_3CCOOH (pH 1) beträgt +530 mV und entspricht damit den in " H_2O " beim entsprechenden pH-Wert gemessenen Potentialen. Bei Belichtung stellt sich langsam ein Photopotential von ca. -60 mV ein. Die Gleichgewichtseinstellung dauert ungefähr 45 Minuten. Danach bleibt das Photopotential über längere Zeit konstant. Wiederholte Messungen zeigen, daß sich das Photopotential immer erst nach längerer Bestrahlung einstellt. Die Photospannung ($\Delta U = -590$ mV) ist etwas niedriger als in " H_2O ".

Der Kurvenverlauf unterscheidet sich vom System ClCH_2COOH und CH_3COOH . Dort ist die Photospannung erstens höher und zweitens wird das jeweilige Photopotential innerhalb weniger Minuten erreicht. Cl_3CCOOH scheint also eine inhibierende Wirkung auf das photochemische Verhalten von TiO_2 zu haben.

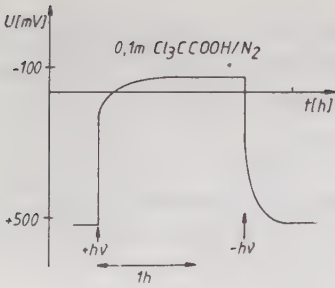


Abb. 6.18. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0.1m Cl_3CCOOH

6.3.2. Strom-Potentialmessungen

0.1m ClCH_2COOH

Der kathodische Dunkelstrom beginnt in 0.1m ClCH_2COOH bei ca. -300 mV. Der thermodynamische Wert für die H_2 -Entwicklung aus H_2O liegt für pH 1,9 bei -350 mV. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß die H_2 -Entwicklung durch ClCH_2COOH nicht beeinflusst wird. Die Dunkelkurve entspricht der in " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " bei pH 2 aufgenommenen Kurve. Die Photokurve zeigt dagegen eine starke Erhöhung des anodischen Photostroms.

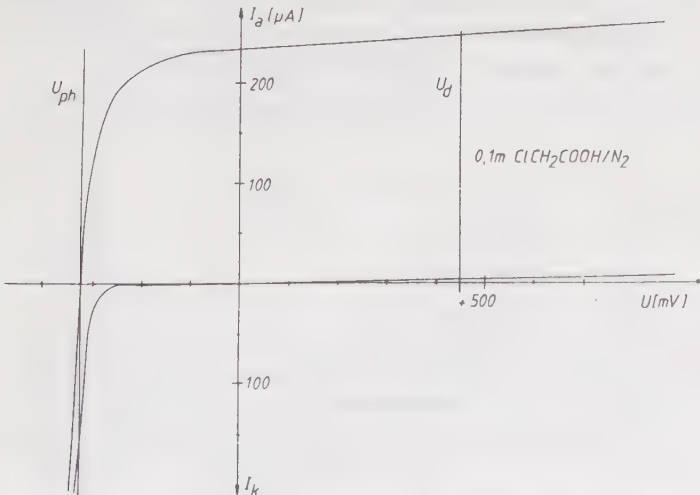


Abb. 6.19. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0.1m ClCH_2COOH ; Vorschub: 1 mV/sec

Im Vergleich zur Messung in " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " liegt der Wert in ClCH_2COOH um das fünffache höher. Ein Vergleich mit CH_3COOH zeigt immerhin noch eine Steigerung um das zweifache. ClCH_2COOH wird also leichter an TiO_2 oxidiert als CH_3COOH .

Bei Bestrahlung der TiO_2 -Elektrode in 0.1m ClCH_2COOH kann man unter Stickstoff eine deutliche Gasentwicklung an der Platin-Gegenelektrode feststellen. Die Messung wurde ohne Rühren bei $U = U_d$ durchgeführt. Bei Zugabe von AgNO_3 ist um die belichtete Seite der TiO_2 -Elektrode ein deutlicher Niederschlag von AgCl erkennbar. Allerdings ist auch eine leichte Trübung an der Pt-Gegenelektrode nicht auszuschließen. Die AgNO_3 -Lösung wurde mittels einer GC-Spritze oder Micropipette vorsichtig in der direkten Umgebung der Elektroden zugegeben oder an die Elektroden oberhalb des Flüssigkeitsspiegels gegeben. Dabei zeigte sich dann beim Herunterlaufen des Tropfens an der Elektrode die entsprechende Reaktion. Die Bestrahlung ohne Rühren wurde sowohl ohne angelegtes Potential ($U = U_d$) als auch bei einem äußeren Potential ($U = +400 \text{ mV}$) durchgeführt. Die fließenden Photoströme betrugen ca. $-200 \mu\text{A}$ und waren über 2 Stunden Belichtungszeit konstant.

Demnach fließen die Elektronen über den äußeren Stromkreis zur Pt-Gegenelektrode. An der TiO_2 -Elektrode wird ClCH_2COOH oxidiert und an der Pt-Gegenelektrode H^+ zu H_2 reduziert.

Bei Bestrahlung von ClCH_2COOH in TiO_2 -Suspensionen findet man CO_2 , Cl^- und CH_2O (s. Kap. 16.2.). Im Durchschnitt beträgt das Verhältnis $(\text{CO}_2)/(\text{Cl}^-)$ $1,5 \pm 0,1$ bei Bestrahlungszeiten von 1 bis zu 24 Stunden. Formaldehyd wird in wesentlich geringeren Mengen gebildet: $(\text{Cl}^-)/(\text{CH}_2\text{O}) = 4,0 \pm 1,3$.

Folgender Mechanismus wäre für die Photoreaktion von ClCH_2COOH an TiO_2 denkbar:



Da weniger CH_2O als Cl^- entsteht, muß Cl^- noch auf eine andere Weise gebildet werden. Möglich wäre eine Dimerisierung des instabilen Zwischenprodukts ClCH_2OH unter Aufnahme von 2 Elektronen und Abspaltung von Cl^- .



Die Reaktion (3) stellt eine Möglichkeit zur Elektroneninjektion in das Leitungsband des TiO_2 dar, die zu einer Erhöhung des anodischen Photostroms führt.

Denkbar wäre natürlich auch eine Reaktion der Elektronen aus dem Leitungsband des TiO_2 mit ClCH_2COOH , die zur Abspaltung von Cl^- als Primärschritt führt (50,80). Da diese Reaktion aber eine Reduktionsreaktion ist, müßte man zumindest kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn beobachten können. Solche kathodischen Transienten sind aber bei den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen nicht zu beobachten. Die Messung der $(I/t)_U$ -Einzelwerte zeigt einen partiellen anodischen Photostrom von $-210 \mu\text{A}$ der bei $U_{F1} = -400 \text{ mV}$ beginnt.

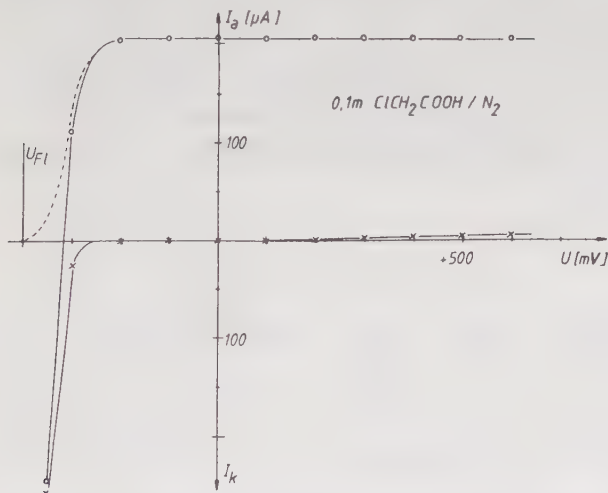


Abb. 6.20. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0.1m ClCH_2COOH

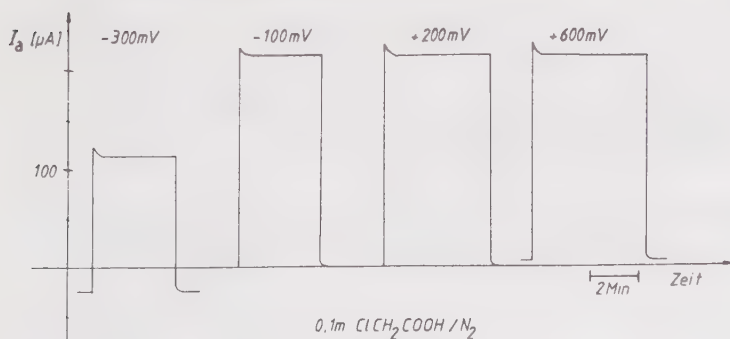


Abb. 6.21. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Elektrolyt: 0.1m ClCH_2COOH ; Einzelwerte $(I/t)_U$

Dieser Wert für das Flachbandpotential paßt durchaus zu den " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " ermittelten Werten. Es scheint also keine weitere Änderung der Helmholtz-

schicht durch Adsorption von $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ zu erfolgen (Adsorption von Monochloressigsäure an TiO_2 : $114 \mu\text{mol/g}$ Sättigungswert; s. Kap. 15.1.).

In ClCH_2COOH sind bei den Einzelmessungen keine ausgeprägten Transienten erkennbar, lediglich etwas höhere Ströme zu Belichtungsbeginn. Die Gleichgewichtsphotoströme stellen sich innerhalb von 15 Sekunden ein.

0.1m Cl_3CCOOH

Der kathodische Dunkelstrom beginnt in 0.1m Cl_3CCOOH (pH 1) unter Stickstoff bereits bei $U \leq +100 \text{ mV}$. Bei pH 1 findet die H^+ -Reduktion aber erst bei $U \leq -300 \text{ mV}$ statt. Somit kann es sich bei dem einsetzenden Dunkelstrom nicht um eine H_2 -Entwicklung handeln. Vielmehr muß entweder Cl_3CCOO^- oder eine anoxidierte Form von Cl_3CCOOH reduziert werden.

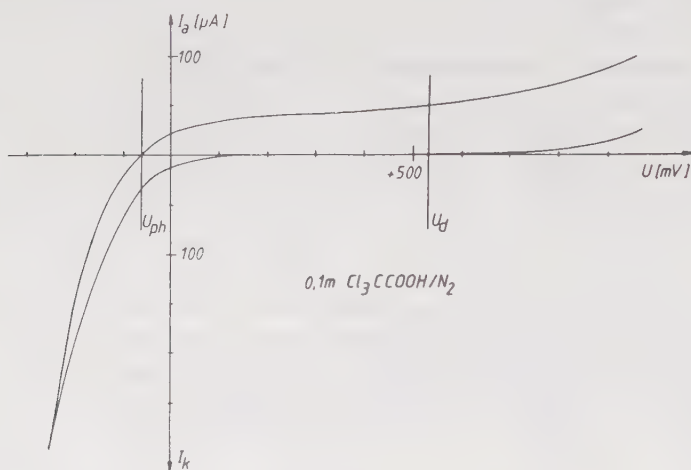


Abb. 6.22. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0.1m Cl_3CCOOH ; Vorschub: 1 mV/sec

Die bei Belichtung aufgenommene I/U -Kurve zeigt einen langsamen Anstieg des anodischen Photostroms, der schließlich einen Wert von ca. $-50 \mu\text{A}$ erreicht. Die Stromstärke ist demnach wesentlich geringer als in ClCH_2COOH oder CH_3COOH und entspricht ungefähr den in " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " gemessenen Werten. Die Photokurve wurde erst nach einer Belichtungszeit von 1 Stunde aufgenommen, um sicher zu gehen, daß der Gleichgewichtswert des Photopotentials erreicht ist.

Aus den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen ergibt sich ein partieller anodischer Photostrom von ca. $-35 \mu\text{A}$, der bei -250 mV einsetzt. Auffallend ist neben den geringen

Photoströmen das Auftreten kathodischer Transienten bei $0 < U < +300$ mV. Diese kathodischen Transienten sind ein Zeichen dafür, daß irgendeine adsorbierte Spezies beim Einschalten des Lichts am TiO_2 reduziert wird. Um welche Spezies (adsorbiertes Cl_3CCOO^- oder anoxidierte Form von Cl_3CCOO^-) es sich dabei handelt, kann nicht gesagt werden. Sowohl die niedrigen Photoströme als auch die Transienten sprechen aber dafür, daß bei Zugabe von Cl_3CCOOH am TiO_2 eine Reduktionsreaktion stattfindet.

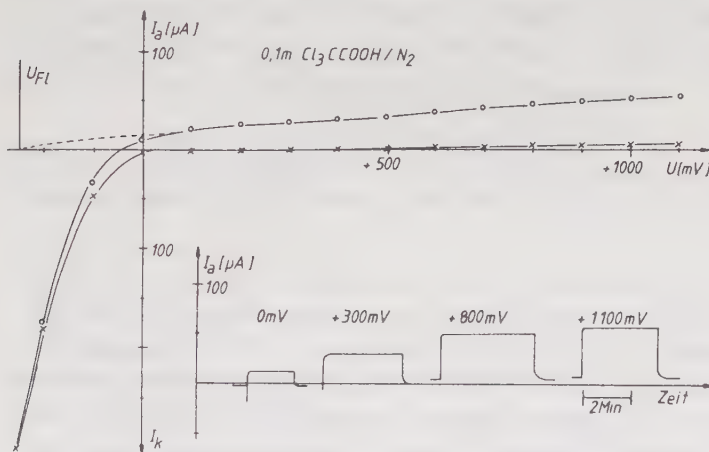


Abb. 6.23. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_{\text{U}}$; Elektrolyt: $0.1\text{M Cl}_3\text{CCOOH}$

Bei Bestrahlung von TiO_2 -Suspensionen in wässriger Cl_3CCOOH -Lösung erhält man als Reaktionsprodukte CO_2 und Cl^- im Verhältnis von $0,7 \pm 0,2$ (s. Kap. 16.3.). Das Verhältnis hat sich zugunsten von Cl^- verändert. Das könnte an der höheren Chlorsubstitution liegen, wobei bei gleichem Mechanismus wie in ClCH_2COOH (Primärschritt: Oxidation durch Defektelektronen h^+) mehr Cl^- in Folgereaktionen abgespalten wird. Es kann sich aber auch um einen anderen Primärschritt der Photoreaktion handeln, und zwar um eine Cl^- -Abspaltung durch Reduktion von Cl_3CCOOH über Reaktion mit den Elektronen im Leitungsband. Die photoelektrochemischen Messungen lassen keinen eindeutigen Schluß zu, sprechen aber eher für die zweite Möglichkeit (niedrigere Photoströme, geringere Photospannung, kathodische Transienten).

6.4. Vergleich der Systeme " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ", CH_3COOH , ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH
unter Stickstoff

Elektrolyt	pH	$I_{a,p}$ (μA)	ΔU (mV)	$U_{on}(I_k)$	$U_{on}(\text{thermodyn.})$
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	1,0	- 50	-780	-250	-300
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	2,0	- 50	-730	-300	-358
CH_3COOH	2,9	-115	-825	-400	-410
ClCH_2COOH	1,9	-205	-775	-300	-352
Cl_3CCOOH	1,0	- 35	-590	+100	-300

$I_{a,p}$: partieller anodischer Photostrom bei $U = U_d$

ΔU (mV) : Potentialänderung durch Belichtung

$U_{on}(I_k)$: Beginn des kathodischen Dunkelstroms, (mV/SCE)

$U_{on}(\text{thermodyn.})$: Potential, bei dem die H_2 -Entwicklung theoretisch einsetzt, (mV/SCE)

Anhand der partiellen anodischen Photoströme erkennt man, daß bei Verwendung von CH_3COOH und ClCH_2COOH eine verstärkte Oxidationsreaktion am TiO_2 im Vergleich zur H_2O -Oxidation einsetzt. Bei Cl_3CCOOH dagegen ist eine Abnahme des anodischen Photostroms zu verzeichnen, was für eine Reduktionsreaktion am TiO_2 spricht. Dieselbe Information erhält man auch aus den gemessenen Potentialdifferenzen. Geringere Potentialdifferenzen sprechen für eine einsetzende Reduktionsreaktion.

Vergleicht man die theoretisch erwarteten Potentiale für das Einsetzen des kathodischen Dunkelstroms (H_2 -Entwicklung) mit den tatsächlich gemessenen Werten, so stellt man fest, daß bis auf die Verwendung von Cl_3CCOOH die Übereinstimmung recht gut ist. Bei Cl_3CCOOH dagegen setzt eine andere Reduktionsreaktion als die der Protonenreduktion bei positiveren Potentialen ein.

6.5. Untersuchungen im System ClCH_2COOH unter Sauerstoff

6.5.1. Potentialmessungen

Unter Sauerstoff besitzt die TiO_2 -Elektrode in ClCH_2COOH ein positiveres Dunkelpotential! (+575 mV) als unter Stickstoff (+450 mV). Die Potentialänderung durch Belichtung beträgt -200 mV. Das bedeutet eine Abnahme von 74 % im Vergleich zu den unter Stickstoff gemessenen Werten. Im System " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " führt ein Wechsel von N_2 - zu O_2 -Atmosphäre ebenfalls zu einer Abnahme von 77 %. Die Verkleinerung der Photospannung entspricht also in ClCH_2COOH der in " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " gefundenen Abnahme. Auch die absolute Lage der Dunkel- und Photopotential liegt in der gleichen Größenordnung.

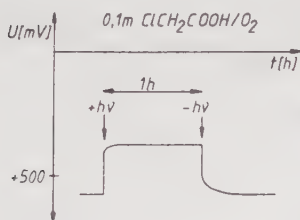


Abb. 6.24. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: $0,1\text{m ClCH}_2\text{COOH}$

6.5.2. Strom-Potentialmessungen

Unter Sauerstoff beginnt der kathodische Dunkelstrom in $0,1\text{m ClCH}_2\text{COOH}$ bei ca. +500 mV und damit um +800 mV verschoben im Vergleich zur Messung unter Stickstoff. Der Kurvenverlauf entspricht aber weitgehend dem in " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " bei pH 2 unter Sauerstoff ermittelten Verlauf. Der anodische Dunkelstrom beginnt bei ca. +1100 mV verstärkt zu fließen, was mit den unter N_2 und O_2 in " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " gemessenen Dunkelkurven übereinstimmt. Demnach scheint die Dunkeloxidation ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) durch Zusatz von O_2 oder ClCH_2COOH nicht beeinflusst zu werden.

Der anodische Photostrom liegt in einer Größenordnung von $-125 \mu\text{A}$ (bei U_d) und $-200 \mu\text{A}$. Er steigt über den gemessenen Potentialbereich kontinuierlich an, was bei Messungen unter Stickstoff nicht der Fall ist. Dort erreicht der anodische Gesamtphotostrom sehr schnell sein Maximum und ist über einen weiten Potentialbereich konstant. Die Photokurve unter Sauerstoff wurde nach Erreichen des Gleichgewichtsphotopotentials aufgenommen, d.h. nach einer Bestrahlungszeit von ca. 10 Minuten.

Die Dunkelkurve der TiO_2 -Elektrode entspricht der I/U -Kurve einer Pt-Elek-

trode in 0,1m ClCH_2COOH unter O_2 . Bei Platin kann man keinerlei Photoeffekt feststellen. Das Gleichgewichtspotential der Elektrode liegt bei +550 mV. Nach Belegung der Pt-Elektrode mit TiO_2 mißt man in demselben Elektrolyten die angegebenen Photoströme.

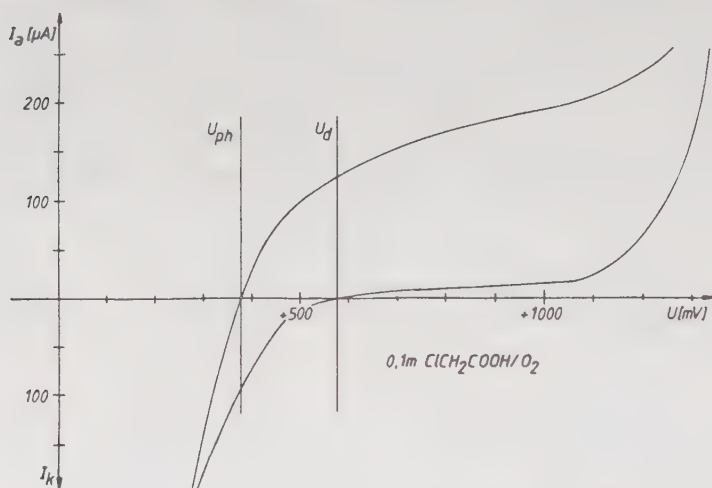


Abb. 6.25. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0,1m ClCH_2COOH ; Vorschub: 1 mV/sec

Aus den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen ergibt sich der Beginn des partiellen anodischen Photostroms bei +250 mV. Die ermittelten partiellen anodischen Photoströme liegen in der Größenordnung von -80 μA . Sie sind also um 63% geringer als unter Stickstoff. Als Vergleichspunkt nimmt man den partiellen anodischen Photostrom, der bei einem angelegten Potential $U = U_d$ gemessen wird:

$$(I_{a,p}/t)_U = U_d$$

Elektrolyt	$I_{a,p} (\mu\text{A})$	
	N_2	O_2
0,1m ClCH_2COOH	-205	-75
" $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ "	- 50	-50
0,1m CH_3COOH	-115	-55

Bei Messung in " $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ " führt eine Zugabe von O_2 zu keiner Absenkung des partiellen anodischen Photostroms. Dagegen ist in CH_3COOH -Lösung unter N_2 und O_2 ebenfalls ein Unterschied in der Photostromhöhe festzustellen. Die

Oxidationsreaktion von ClCH_2COOH und CH_3COOH an TiO_2 scheint also im Gegensatz zur H_2O -Oxidation durch Sauerstoff beeinflussbar zu sein. Zwar ist der partielle Oxidationsstrom in ClCH_2COOH unter O_2 immer noch höher als in Wasser (1,5 : 1), aber die Erhöhung ist geringfügiger als unter Stickstoff (4 : 1).

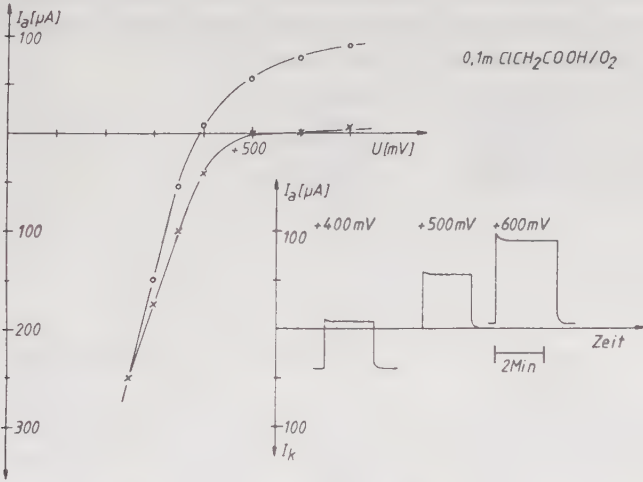


Abb. 6.26. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1m ClCH_2COOH

7. pH-Abhängigkeit der Potentiale einer TiO_2 -Elektrode

7.1. pH-Abhängigkeit unter Stickstoff

Betrachtet man die Versuche, bei denen eine normale Photoreaktion am Titan-
dioxid stattfindet (keine parallele Reduktionsreaktion oder Oberflächenblockie-
rung), so stellt man eine lineare Abhängigkeit der Dunkel-, Photo- und Flach-
bandpotentiale vom pH-Wert fest. Die Geradenanpassungen sind trotz der un-
terschiedlichen Elektrolytsysteme zufriedenstellend.

$$\begin{aligned} U_d &= +557 - 56 \text{ pH (mV/SCE)} & R &= 0,9565 \\ U_{ph} &= -226 - 56 \text{ pH (mV/SCE)} & R &= 0,9849 \\ U_{FI} &= -335 - 56 \text{ pH (mV/SCE)} & R &= 0,9410 \end{aligned}$$

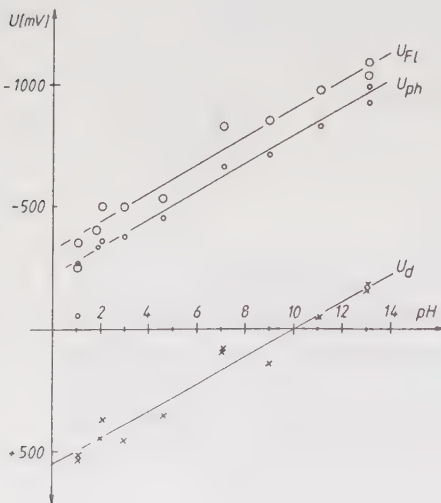


Abb. 7.1. pH-Abhängigkeit der Potentiale unter Stickstoff

Man erkennt, daß die Flachbandpotentiale im Durchschnitt um -110 mV nega-
tiver liegen als die Gleichgewichtsphotopotentiale. Dies bedeutet, daß bei Be-
lichtung der TiO_2 -Elektrode und offenem Stromkreis eine Restverbiegung der
Bänder erhalten bleibt. Erst durch zusätzliche kathodische Polarisation erreicht
man das Flachbandpotential. Die pH-Abhängigkeit der Potentiale von 56 mV/pH -
Einheit stimmt sehr gut mit dem erwarteten Wert von 58 mV/pH -Einheit über-
ein. In den angegebenen Elektrolytsystemen wird also das Elektrodenpotential
nur durch Änderung der Helmholtzschicht beeinflusst.

Elektrolyt	pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	U_{FI} (mV)
$HClO_4/NaClO_4$	1,0	+510	-270	- 350
Cl_3CCOOH	1,0	+530	- 60	- 250
$ClCH_2COOH$	1,9	+450	-325	- 400
$HClO_4/NaClO_4$	2,0	+365	-365	- 500
CH_3COOH	2,9	+450	-375	- 500
HAc/Ac^-	4,9	+350	-455	- 525
$NaClO_4$	7,0	+ 90	-665	- 825
K_2SO_4	7,0	+ 80	-660	- 825
CH_3COONa	8,9	+130	-710	- 850
$Ba(OH)_2$	11,0	- 50	-825	- 875
$Ba(OH)_2$	13,0	-180	-990	-1090
$NaOH$	13,0	-160	-920	-1030

7.2. pH-Abhängigkeit unter Sauerstoff

Elektrolyt	pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	U_{FI} (mV)
$ClCH_2COOH$	1,9	+575	+375	+250
$HClO_4$	2,0	+480	+315	+250
CH_3COOH	2,9	+505	+345	+200
$NaClO_4$	7,0	+170	+ 5	- 75
CH_3COONa	8,9	+200	+ 25	-100
$NaOH$	12,0	+ 85	- 55	-100
$NaOH$	13,0	- 90	-135	-140

$$U_d = +625 - 51 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,9377$$

$$U_{ph} = +423 - 44 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,9303$$

$$U_{FI} = +289 - 36 \text{ pH (mV/SCE)} \quad R = 0,8856$$

Durch Zugabe von Sauerstoff werden die Dunkelpotentiale um durchschnittlich +68 mV verschoben. Diese Verschiebung dürfte auf einer Änderung des Redoxpotentials des Elektrolyten beruhen, so daß es zu einer Elektronenübertragung vom Halbleiter zum Elektrolyten kommt. Die Elektronen werden wahrscheinlich in Form von O_2^- und O_2^{2-} -Ionen auf der Oberfläche gespeichert.

Die Photo- und Flachbandpotentiale verschieben sich um ca. +645 mV durch Zugabe von Sauerstoff. Die unter Sauerstoff erreichten Photopotentiale liegen im Bereich von $E^\circ(O_2/H_2O_2)$, während unter Stickstoff die Photopotentiale im Bereich von $E^\circ(H^+/H_2)$ liegen.

Durch den Übergang von photochemisch erzeugten Elektronen zu adsorbiertem Sauerstoff oder O_2^- -Ionen wird das Fermi-Niveau des Halbleiters bei positiveren Potentialen festgehalten als unter Stickstoff. Die bei $U < U_{ph}$ einsetzenden kathodischen Dunkelströme sprechen außerdem für eine Verschiebung der Bandkanten durch O_2 -Adsorption und Reduktion.

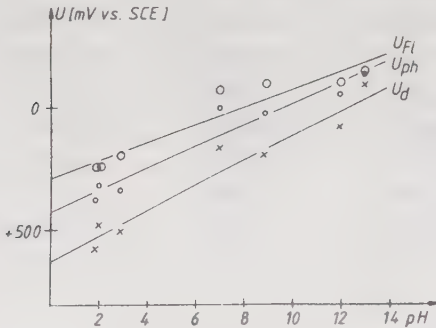
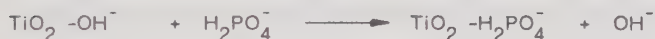


Abb. 7.2. pH-Abhängigkeit der Potentiale unter Sauerstoff

Die angegebenen Geradengleichungen und eingezeichneten Geraden spiegeln lediglich die Tendenz der Potentialverschiebung durch pH-Änderung wieder. Wie schon beim System " H_2O/O_2 " (s.S. 55) bemerkt wurde, besteht bei $pH < 7$ eine Potentialverschiebung, die ungefähr dem theoretischen Wert von 58 mV/pH-Einheit entspricht (nur Änderung in der Helmholtzschicht), während bei $pH > 7$ die wahrscheinlich verstärkt stattfindende O_2 -Reduktion zu einer zusätzlichen Verschiebung der Potentiale führt (durch Änderung der Raumladung). Damit weichen die Geradensteigungen bei $pH > 7$ stark von der theoretischen Steigung ab.

8. H₂O-Photolyse bei Anwesenheit von Phosphaten unter Stickstoff

Aus Lösungen von primären und sekundären Natriumphosphaten werden Phosphationen an der Oberfläche von TiO₂ gebunden (37). Die spezifische Adsorption erfolgt über den Austausch basischer Oberflächen-Hydroxylgruppen gegen H₂PO₄⁻ - oder HPO₄²⁻-Ionen.



Eine Belegung mit Phosphat verringert die photochemische Aktivität des TiO₂ (41,80). Die für diese Aktivität entscheidenden Zentren werden blockiert.

Es soll nun untersucht werden, inwieweit die Anwesenheit von Phosphaten die elektrochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften des TiO₂ verändert. Dazu wurden Messungen in NaH₂PO₄-, Na₂HPO₄- und Na₃PO₄-Lösungen durchgeführt. Außerdem wurde das TiO₂ mit HPO₄²⁻-Ionen belegt und in 0.1m NaClO₄-Lösung vermessen.

8.1. Potentialmessungen

primäres Natriumphosphat

Eine in 10⁻³m NaH₂PO₄-Lösung befindliche TiO₂-Elektrode zeigt eine durch Belichtung bedingte Potentialänderung von -590 mV. Die Messung wurde nach Einstellung des neuen Dunkelpotentials (ca. 15 Minuten) vorgenommen, das sich durch die Zugabe von NaH₂PO₄ zu einer 0.1m NaClO₄-Lösung ergab. Die Photospannung bleibt über eine Stunde konstant.

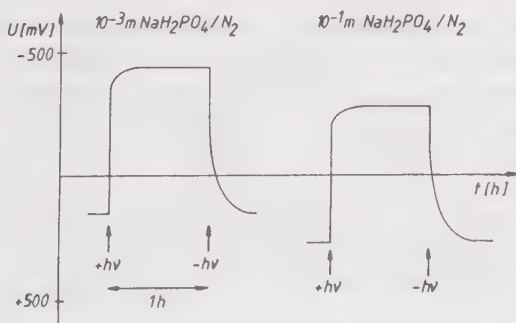


Abb. 8.1. Potentialänderung von TiO₂ durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 10⁻³m NaH₂PO₄/10⁻¹m NaClO₄; 10⁻¹m NaH₂PO₄

In einer 0.1m NaH_2PO_4 -Lösung beträgt die Photospannung -550 mV. Die Potentialdifferenz ist also relativ unabhängig von der Phosphatkonzentration, aber im Vergleich zu Messungen in reiner NaClO_4 -Lösung unter Stickstoff um 25% geringer. Außerdem verschiebt sich das Dunkelpotential bei Anwesenheit von NaH_2PO_4 in positiver Richtung. Dies ist wahrscheinlich auf die pH-Änderung der Lösung zurückzuführen. Eine 10^{-3} m Lösung hat einen pH-Wert von 5 und eine 10^{-1} m Lösung von 4.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0.1m NaClO_4	+ 90	-665	-755
+ NaH_2PO_4 (10^{-3} m)	+150	-440	-590
NaH_2PO_4 (10^{-1} m)	+270	-280	-550

Die Differenz der Dunkelpotentiale liegt im Bereich der bei Säuren- oder Basenzugabe ermittelten Änderung mit dem pH-Wert.

$$U_d = 557 - 56 \text{ pH (mV)} \quad (\text{s. Kap. 7.1.})$$

sekundäres Natriumphosphat

Bei Verwendung von sekundärem Natriumphosphat als Elektrolyt-Lösung (0.1m) ist eine durch Belichtung bedingte Potentialänderung von -200 mV festzustellen. Das entspricht einer Abnahme von 74% im Vergleich zur Messung in 0.1m NaClO_4 -Lösung. Das Dunkelpotential ist in negativer Richtung verschoben, bedingt durch die pH-Änderung der Lösung (pH 10).

tertiäres Natriumphosphat

Die Messung der Photospannung ergibt in 0.1m Na_3PO_4 -Lösung einen Wert von -150 mV. Sie ist deutlich geringer als in NaH_2PO_4 -Lösungen und beträgt lediglich 20% der in NaClO_4 - oder NaOH -Lösungen gefundenen Werte. Infolge von Hydrolyse liegt der pH-Wert der Lösung bei 12,7.



Die Verschiebung des Dunkelpotentials in Richtung negativer Potentiale entspricht der Änderung durch Zugabe von NaOH zu NaClO_4 -Lösungen. Die geringe Potentialdifferenz ist wahrscheinlich auf eine Adsorption von HPO_4^{2-} am TiO_2 zurückzuführen.

Titandioxid mit Phosphat belegt

Zur Adsorption von HPO_4^{2-} wurde eine TiO_2 -Elektrode über Nacht in einer 0.1m Na_2HPO_4 -Lösung belassen. Die Lösung wurde ständig mit Stickstoff ge-

spült und gerührt. Nach Abspülen der Elektrode mit destilliertem Wasser wurde ihr photoelektrochemisches Verhalten in 0,1m NaClO_4 -Lösung untersucht. Dabei ergibt sich eine Photospannung von -580 mV. Das Dunkelpotential liegt bei +20 mV und ist damit etwas niedriger als bei einer unbelegten TiO_2 -Elektrode. Die Photospannung ist um 22% geringer.

Elektrolyt	Elektrode	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0,1m NaClO_4	TiO_2	+ 90	-665	-755
0,1m Na_2HPO_4	TiO_2	- 50	-250	-200
0,1m Na_3PO_4	TiO_2	-150	-300	-150
0,1m NaClO_4	$\text{TiO}_2/(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{ads}}$	+ 20	-560	-580

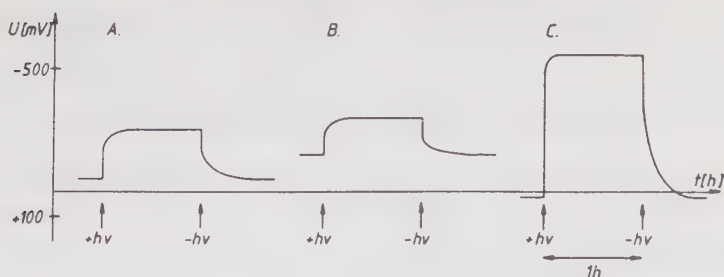


Abb. 8.2. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: A.: 10^{-1} m Na_2HPO_4 ; B. 10^{-1} m Na_3PO_4 ; C. $\text{TiO}_2/(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{ads}}$ in 0,1m NaClO_4

8.2. Strom-Potentialmessungen

primäres Natriumphosphat

Verglichen mit dem Strom-Potentialverhalten einer TiO_2 -Elektrode in 0,1m NaClO_4 -Lösung sinkt der anodische Photostrom bei Anwesenheit von NaH_2PO_4 (10^{-3} m) um 50 %. Die Kurven sind wegen der pH-Änderung in Richtung positiver Potentiale verschoben. Der Beginn des kathodischen Dunkelstroms sollte bei pH 5 bei ca. -530 mV liegen. Die gemessenen Dunkelpotentiale stimmen recht gut mit dem erwarteten Potential für die H^+ -Reduktion überein. Die Messung der $(I/t)_0$ -Einzelwerte zeigt einen partiellen anodischen Photostrom von -25 μA , der bei ca. $U \geq -600$ mV beginnt. Dieses Potential liegt in der

für pH 5 erwarteten Größenordnung.

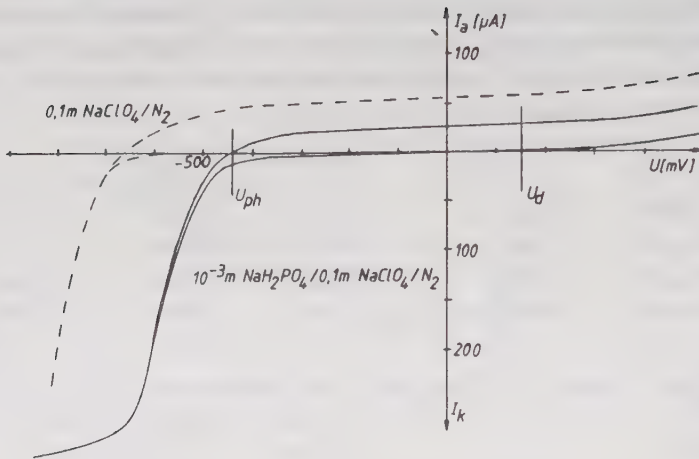


Abb. 8.3. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-3} \text{ m NaH}_2\text{PO}_4 / 10^{-1} \text{ m NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec ; ---: $10^{-1} \text{ m NaClO}_4$

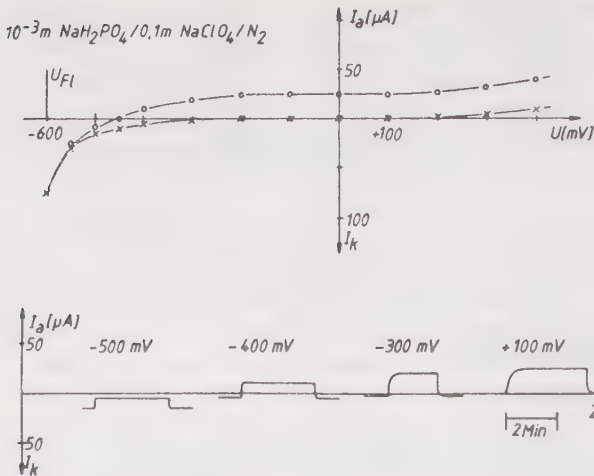


Abb. 8.4. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/U)_d$; Elektrolyt: $10^{-3} \text{ m NaH}_2\text{PO}_4 / 10^{-1} \text{ m NaClO}_4$

Das Flachbandpotential des Titandioxids wird also durch geringe NaH_2PO_4 -Konzentrationen nicht beeinflusst, wohl aber die Größe des anodischen Photostroms. Das spricht dafür, daß die basischen OH-Gruppen, die durch Phosphat

teilweise blockiert werden, für den anodischen Photostrom verantwortlich sind. Da lediglich die Photoströme und nicht die Dunkelströme und Dunkelpotentiale durch Phosphat verändert werden, handelt es sich wahrscheinlich um einen kinetischen Effekt.

Eine Erhöhung der NaH_2PO_4 -Konzentration hat eine weitere Änderung in der Größe des anodischen Photostroms zur Folge. Durch Änderung des pH-Wertes sind die Kurven jedoch auf der Potentialachse verschoben. Der Beginn des kathodischen Dunkelstroms bei ca. -500 mV liegt in dem erwarteten Bereich für die H^+ -Reduktion bei pH 4 (-474 mV).

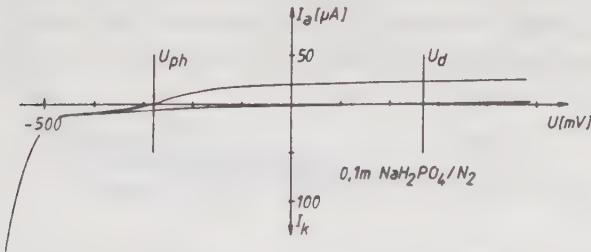


Abb. 8.5. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-1}\text{m NaH}_2\text{PO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec

Bei Strom-Potentialkurven, die mit Intervallbelichtung aufgenommen wurden, zeigte sich ab $U \geq -475\text{ mV}$ ein geringer anodischer Photostrom. Nimmt man dieses Potential als Flachbandpotential, so stellt man fest, daß es noch im Rahmen des erwarteten Wertes liegt.

sekundäres Natriumphosphat

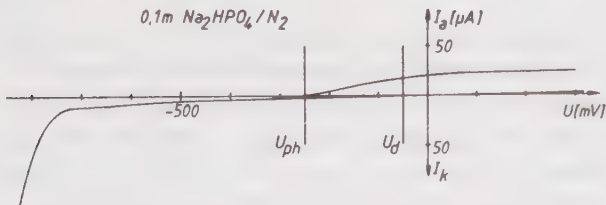


Abb. 8.6. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-1}\text{m Na}_2\text{HPO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec

Auch bei Verwendung von Na_2HPO_4 ($0,1\text{m}$; pH 10) ist eine Verringerung des anodischen Photostroms festzustellen. Er beträgt ca. $-25\text{ }\mu\text{A}$. In NaClO_4 oder NaOH wurde ein Photostrom zwischen -55 und $-40\text{ }\mu\text{A}$ gemessen. Außerdem beginnt der anodische Photostrom erst bei $U \geq -300\text{ mV}$, ohne Anwesenheit von

Phosphat aber bei wesentlich negativeren Potentialen ($U \approx -750$ mV). Im Bereich $-300 < U < -700$ mV fließt nur ein sehr geringer Dunkelstrom und es ist kein Photoeffekt festzustellen. Der Photostrom wird in diesem Potentialbereich unterdrückt.

tertiäres Natriumphosphat

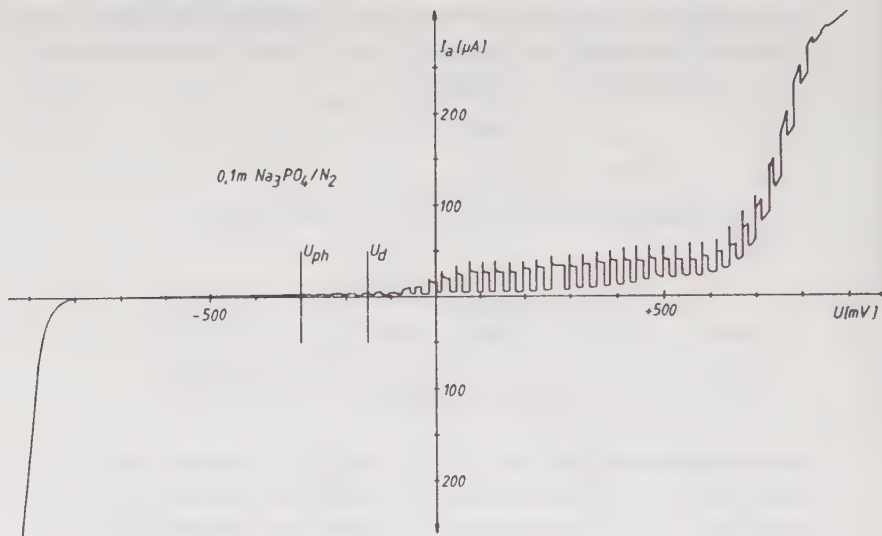


Abb. 8.7. Strom-Potentialkurve mit Intervallbelichtung unter Stickstoff

Elektrolyt: 10^{-1} m Na_3PO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 15 sec $+h\nu$, 15 sec $-h\nu$

Die mit Intervallbelichtung aufgenommene Strom-Potentialkurve zeigt in 0,1m Na_3PO_4 -Lösung (pH 12.7) einen Beginn des anodischen Photostroms bei ca. -300 mV. Im Potentialbereich $-800 < U < -300$ mV ist kein Photoeffekt festzustellen und es fließt auch kein Dunkelstrom. Erst bei $U \approx -800$ mV tritt ein kathodischer Dunkelstrom auf, der wohl auf eine Reduktion von H_2O zurückzuführen ist. Der anodische Dunkelstrom beginnt ab +600 mV verstärkt zu fließen. Damit ist eine anodische Überspannung $\eta_a = +350$ mV vorhanden, in Bezug auf die wahrscheinliche Reaktion:



Bei Messungen unter Stickstoff konnte in " H_2O " keine Überspannung festgestellt werden (s. Kap. 3.1.), wohl aber bei Messungen unter Sauerstoff (s. Kap. 3.2.). Man kann annehmen, daß sowohl HPO_4^{2-} als auch reduzierte O_2 -Spezies

(z.B. HO_2^-) am TiO_2 adsorbiert werden. Diese Bildung von Oberflächenzuständen, die die OH-Gruppen blockieren, könnte für die Überspannung verantwortlich sein.

Titandioxid mit Phosphat belegt

Die mit HPO_4^{2-} -Ionen belegte TiO_2 -Elektrode zeigt bei Messung in 0,1m NaClO_4 -Lösung unter Stickstoff ein anderes Strom-Potentialverhalten als unbelegtes TiO_2 . Der anodische Photostrom, der bei ca. -800 mV beginnt, beträgt -10 μA . Verglichen mit reinem TiO_2 entspricht das einer Abnahme des Photostroms von 80%. Das Flachbandpotential (ca. -800 mV) wird durch Adsorption von Phosphat nicht verschoben. Auch der kathodische Dunkelstrom, der ab $U \leq -700$ mV verstärkt fließt, scheint von Phosphat unbeeinflusst zu sein.

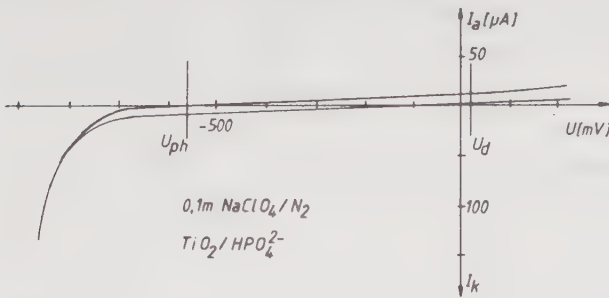


Abb. 8.8. Strom-Potentialkurven von $\text{TiO}_2/(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{ads}}$ mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m NaClO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec

8.3. Vergleich der Messungen bei Anwesenheit von Phosphaten

Elektrolyt		Elektrode	$(I_a)_{U=U_d} (\mu\text{A})$
NaClO_4	(10^{-1}m)	TiO_2	-50
+ NaH_2PO_4	(10^{-3}m)	TiO_2	-30
NaH_2PO_4	(10^{-1}m)	TiO_2	-25
Na_2HPO_4	(10^{-1}m)	TiO_2	-20
Na_3PO_4	(10^{-1}m)	TiO_2	- 5
NaClO_4	(10^{-1}m)	$\text{TiO}_2/(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{ads}}$	-10

Insgesamt ist bei Anwesenheit von Phosphaten eine Abnahme des anodischen Photostroms zwischen 50% und 80% festzustellen. Am stärksten wird der Photostrom über den gesamten Messbereich durch Belegung des TiO_2 mit Phosphat abgesenkt. Das dürfte daran liegen, daß sich die Elektrode lange in einer

Na_2HPO_4 -Lösung befand, so daß die Menge der chemisorbierten Phosphationen höher ist. In Na_3PO_4 -Lösung ist der Photostrom zwar bei $U = U_d$ gering, er verstärkt sich aber bei positiveren Potentialen auf ca. $-25 \mu\text{A}$.

Die durch Belichtung bedingte Potentialdifferenz wird vor allem durch sekundäres und tertiäres Natriumphosphat ($\text{pH} \geq 7$) stark verkleinert.

Die Verringerung der photochemischen Aktivität durch Phosphat zeigt, daß die basischen OH-Gruppen stark an der H_2O -Photolyse beteiligt sein müssen. Die Ergebnisse aus den elektrochemischen Versuchen stimmen mit den Photoaktivitätsmessungen überein, die in Suspensionen mit Phosphat belegtem Titandioxid durchgeführt wurden (41,80).

9. H₂O-Photolyse bei Anwesenheit von Nitrat

Es ist bekannt, daß NO_2 in der Gasphase mit TiO_2 unter Disproportionierung und Austausch von NO_3^- gegen die basischen OH-Gruppen des TiO_2 reagiert (81).



Damit erfolgt eine Blockierung der für die photochemische Aktivität entscheidenden Oberflächengruppen des TiO_2 . Aus wässriger Lösung werden ebenfalls geringe Mengen NO_3^- am TiO_2 adsorbiert (51, 58). Bei den von Dünnwald durchgeführten Photopotentialmessungen mit TiO_2 -belegten Pt-Elektroden in nitrat-haltigen Elektrolyten unter Luft wurde eine Abhängigkeit des photoelektrochemischen Verhaltens vom pH-Wert der Lösungen festgestellt. KNO_3 erwies sich im Gegensatz zu HNO_3 als stabiler Elektrolyt.

Es soll nun untersucht werden, inwieweit NO_3^- unter N_2 -Atmosphäre oder Luft einen Einfluß auf das Strom-Potentialverhalten von TiO_2 und die durch Belichtung bedingte Potentialänderung hat.

9.1. Untersuchungen in wässriger KNO_3 -Lösung unter Stickstoff

9.1.1. Potentialmessungen

Die Zugabe von KNO_3 (0,1m) zu einer 0,1m K_2SO_4 -Lösung führt zu einer geringfügigen Veränderung des Potentialverhaltens einer TiO_2 -Elektrode.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0,1m K_2SO_4	+ 80	-660	-750
+ KNO_3 (0,1m)	+ 50	-640	-690

Damit bleibt die Photospannung (ΔU) nahezu erhalten. Auch über längere Belichtungszeiten (8 Stunden) ist keine Veränderung des Potentialverlaufs feststellbar.

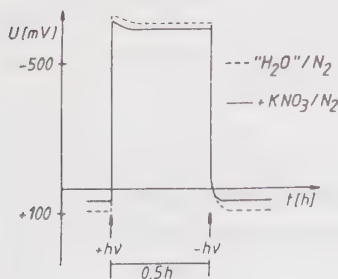


Abb. 9.1. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m K_2SO_4 + KNO_3 (0,1m)

9.1.2. Strom-Potentialmessungen

Die Strom-Potentialkurven einer TiO_2 -Elektrode unter Zusatz von KNO_3 ($0,1\text{m KNO}_3/0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$; pH 7) zeigen eine deutliche Verkleinerung des anodischen Photostroms. Die Dunkelkurve weist bei $U < -600\text{ mV}$ eine Verstärkung des kathodischen Dunkelstroms auf und bei $U > +200\text{ mV}$ fließt ein etwas höherer anodischer Dunkelstrom im Vergleich zu Messungen in $0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$ unter Stickstoff (s. Kap. 3.1.2.). Während also die Dunkelkurve nahezu erhalten bleibt, wird der anodische Gesamtphotostrom um ca. 50% abgesenkt.

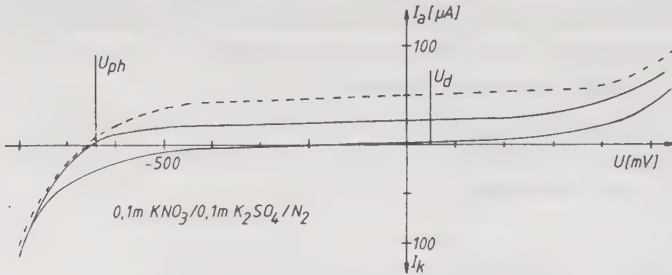


Abb. 9.2. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $0,1\text{m KNO}_3/0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$; Vorschub: $2,5\text{ mV/sec}$; --- : $0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$

Betrachtet man die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen, so ist auch beim partiellen anodischen Photostrom eine Verkleinerung zu bemerken.

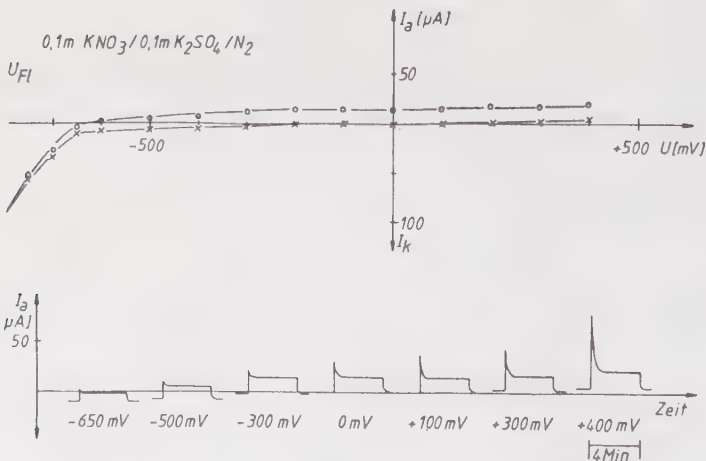


Abb. 9.3. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $0,1\text{m KNO}_3/0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$

Sie beträgt 33% und ist damit nicht so stark wie bei den I/U-Kurven. Wahrscheinlich liegt dies an der Vorschubgeschwindigkeit, die bei den Messungen 2,5 mV/sec betrug. Je größer dU/dt , desto stärker weicht der gemessene Gesamtstrom, I/U , vom Gleichgewichtsstrom, $(I/t)_U$, ab. Die Messgenauigkeit der Gesamtphotoströme wird bezüglich ihrer Absolutwerte verringert. Veränderungen der Ströme sind aber trotzdem erkennbar, wenn man Vergleichsmessungen mit derselben Vorschubgeschwindigkeit aufnimmt.

Die Ausbildung von anodischen Transienten wird durch NO_3^- nicht beeinflusst.

Die Absenkung des anodischen Photostroms bei Anwesenheit von KNO_3 unter N_2 kann zwei Gründe haben. Entweder wird NO_3^- am TiO_2 reduziert und senkt durch den entstehenden kathodischen Stromanteil den anodischen Photostrom, oder NO_3^- wird an der Oberfläche vom TiO_2 adsorbiert und blockiert dann die für den anodischen Photostrom wesentlichen OH-Gruppen. Da sich nach Bestrahlung kein NO_2^- in der Lösung nachweisen ließ (Nachweis spektralphotometrisch mit Lunge's Reagenz; Empfindlichkeit 1 $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ Lösung), das eigentlich bei Reduktion von NO_3^- zumindest in kleinen Mengen entstehen müßte, liegt der Schluß nahe, daß die Absenkung des anodischen Photostroms durch Blockierung der photochemisch aktiven Oberflächenzentren bedingt ist.

Elektrolyt	$(I_{\text{ges}})_{U=U_d} (\mu\text{A})$	$(I_{\text{a,p}})_{U=U_d} (\mu\text{A})$
0.1m K_2SO_4	- 50	-22,5
+ KNO_3 (0.1m)	- 25	-15,0

Eine photochemische Reduktion von NO_3^- an TiO_2 sollte außerdem eine Verschiebung des Flachbandpotentials zur Folge haben, da sonst die Oberflächenbarriere für den Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten zu hoch wäre. Das Flachbandpotential liegt aber bei Zugabe von KNO_3 in der gleichen Größenordnung wie in reiner K_2SO_4 -Lösung.

$U_{\text{F1}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = -825 \text{ mV}$; $U_{\text{F1}}(\text{KNO}_3) = -800 \text{ mV}$

Zumindest sollte man bei einer photochemischen Reduktion von NO_3^- kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn beobachten, die auf Reduktion von NO_3^- hinweisen würden. Da dies auch nicht der Fall ist, ist eine Reduktion von NO_3^- unwahrscheinlich.

Die teilweise stattfindende Adsorption von NO_3^- am TiO_2 (58) im Austausch gegen die basischen Oberflächenhydroxylgruppen und die dadurch bedingte Verkleinerung des anodischen Photostroms, der auf der Oxidation von OH^- beruht, wäre ein weiterer Hinweis darauf, daß das photochemische Oxidationsverhalten von TiO_2 von der Konzentration der basischen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche abhängig ist.

9.2. Untersuchungen in wässriger KNO_3 -Lösung unter Luft

Potentialmessungen

In 0,1m KNO_3 (pH 7) unter Luft besitzt eine TiO_2 -Elektrode ein Dunkelpotential von +185 mV. Bei Belichtung bildet sich eine Potentialdifferenz von -290 mV aus. Bestrahlt man dieselbe Elektrode mehrmals über längere Zeiträume, so ändert sich der Potentialverlauf. Zu Beginn der Belichtung tritt ein sich verstärkender positiver Potentialpeak auf. Das Gleichgewichtsphotopotential wird erst nach ca. 1 Stunde erreicht und auch die Abklingphase dauert wesentlich länger. Insgesamt scheint also KNO_3 unter Luft kein stabiler Elektrolyt zu sein.

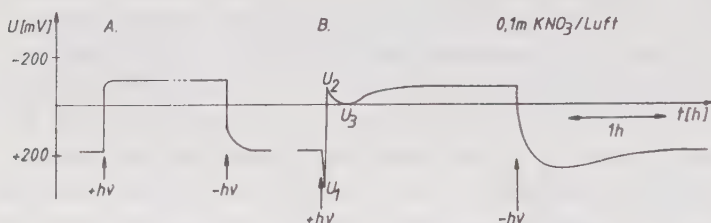


Abb. 9.4. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Luft
Elektrolyt: 0,1m KNO_3 ; A.: erste Messung, B.: nach 8 h Belichtung

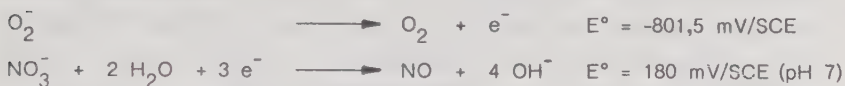
Potentialmessungen bei wiederholter Belichtung in wässriger KNO_3 -Lösung (0,1m KNO_3 /0,1m K_2SO_4) unter Luft

Nr	U_d (mV)	U_1 (mV)	U_2 (mV)	U_3 (mV)	U_{ph} (mV)	t_{hv} (h)	t_{aus} (h)
1	+185	-	-	-	-105	2	1
2	+185	+190	-100	-90	-105	2	2
3	+185	+205	-75	-70	-90	2	2
4	+185	+275	-65	-30	-75	2	3
5	+185	+310	-55	0	-75	2	3
6	+185	+330	-55	0	-75	2	3

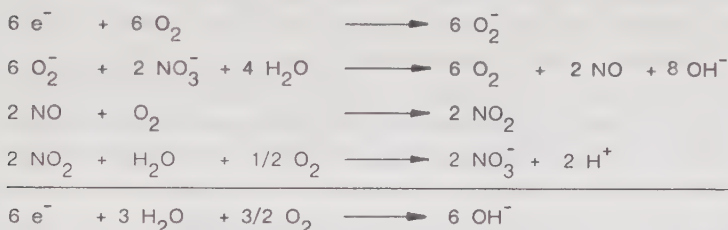
t_{hv} : Bestrahlungszeit; t_{aus} : Zeit zwischen 2 Bestrahlungen; U_{ph} : Gleichgewichtsphotopotential;
 U_1, U_2, U_3 : Photopotentiale im Anfangsbereich der Belichtung

Der Anfangsbereich der Kurven mit dem Auftreten einer positiven Potentialdifferenz bei längerer Bestrahlung spricht dafür, daß eine Photoreduktion am TiO_2 stattfindet. Bei Messungen in KNO_3 unter Stickstoff und in " H_2O " unter Sauerstoff oder Luft ist keine positive Potentialdifferenz feststellbar. Es könnte sich also um eine Reduktion von Nitrat handeln, die nur bei Anwesenheit von Sauerstoff (Bildung von O_2^-) stattfindet. Der von Dünwald (51)

vorgeschlagene Mechanismus - bei Verwendung von HNO_3 als Elektrolyt - der von einer Reduktion des Nitrats durch photochemisch entstandene O_2^- -Ionen ausgeht, könnte auch in KNO_3 -Lösung teilweise stattfinden.



Danach wäre eine Folgereaktion von NO mit O_2 denkbar, die wiederum zu NO_3^- führt, so daß im Endeffekt nur Sauerstoff reduziert wird.



Diese Vermutung widerspricht insofern den Ergebnissen von Dünnwald, da dort keine positiven Potentialdifferenzen in KNO_3 sondern nur in HNO_3 unter Luft gefunden wurden. Es spricht aber nichts dagegen, eine Reduktion auch in KNO_3 -Lösung anzunehmen.

Nach der anfänglichen Reduktion von NO_3^- , die durch die Konzentration von adsorbiertem NO_3^- und gebildeten O_2^- -Ionen auf der TiO_2 -Oberfläche bestimmt ist, überwiegt die OH^- -Oxidation. Die gemessene Photospannung liegt im Bereich der Messwerte, die in " H_2O " unter Luft ermittelt wurden. Dies spricht für die eventuell stattfindende katalytische Zersetzung von NO_3^- bei Anwesenheit von Sauerstoff.

Der Unterschied im elektrochemischen Verhalten von TiO_2 in KNO_3 und HNO_3 -Lösung könnte an einem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten liegen. Bei Verwendung von HNO_3 ist die Adsorption sehr gering (37). Dies bedeutet, daß sehr wenig OH^- -Gruppen auf der Oberfläche blockiert sind und damit die Möglichkeit der O_2 -Adsorption und Reduktion zu O_2^- größer ist, was wiederum eine größere Reduktionsmöglichkeit des NO_3^- zur Folge hat.

Nach der Bestrahlungsreihe konnte kein NO_2^- in der Lösung oder auf der TiO_2 -Elektrode nachgewiesen werden (Nachweis mit Lunge's Reagenz; die Elektrode wurde zur Prüfung auf NO_2^- und NO_3^- in die Reagenzlösung getaucht). Dagegen zeigte die TiO_2 -Elektrode nach Abspülen mit destilliertem Wasser und Prüfung auf NO_3^- (Zugabe von Zn) eine deutliche Rotfärbung.

10. H₂O-Photolyse bei Anwesenheit von Nitrit

Wie die Versuche mit Nitrat gezeigt haben, scheint es möglich zu sein, NO_3^- unter bestimmten Bedingungen photochemisch an TiO_2 zu reduzieren. Die Frage ist nun, wie NO_2^- bei Bestrahlung von TiO_2 reagiert. Von den Redoxpotentialen her gesehen ist sowohl eine Oxidation zu NO_3^- als auch eine Reduktion zu NO , N_2O , N_2 und weiteren Stickstoffspezies möglich.

Bei Untersuchungen der Reaktionen von NO an bestrahlten TiO_2 -Elektroden und in TiO_2 -Suspensionen (82) ergeben sich als Hauptreaktionsprodukte O_2 (aus H_2O -Oxidation) und NH_2OH (Reduktion von NO). Über weitere elektrochemische und chemische Reaktionsschritte erhält man noch NO_3^- , NH_3 , N_2H_4 und N_2 . Der kathodische Dunkelstrom wird durch NO verstärkt und der anodische Photostrom verringert. Es sollte nun untersucht werden ob auch bei Zugabe von NO_2^- ähnliche Effekte auftreten.

10.1. Untersuchungen in wässriger NO_2^- -Lösung unter Stickstoff

10.1.1. Potentialmessungen

10^{-2}m NaNO_2 in $10^{-1}\text{m Na}_2\text{SO}_4$

Bei Zugabe von NaNO_2 zu einer Na_2SO_4 -Lösung ($\text{pH} \sim 7,6$) und anschließender Belichtung erhält man im Anfangsbereich positive Photospannungen bevor sich nach ca. 5 Minuten Bestrahlung eine negative Photospannung einstellt. Nach Ende der Bestrahlung wird das Dunkelpotential innerhalb von 30 Minuten wieder erreicht. Bestrahlt man nun erneut, so bildet sich sofort eine positive Photospannung von +440 mV aus, die über 30 Minuten konstant ist.

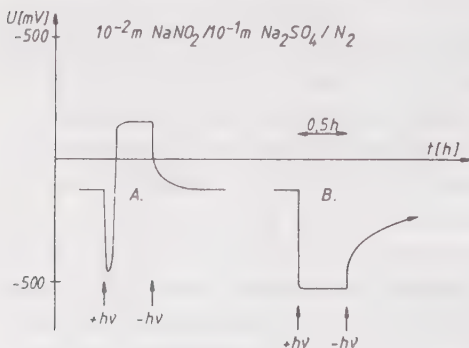


Abb. 10.1. Potentialänderung von TiO_2 durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-2}\text{m NaNO}_2 / 10^{-1}\text{m Na}_2\text{SO}_4$; A.: 1. Bestrahlung; B.: 2. Bestrahlung

Es sieht so aus, als ob die Spezies, die für die positive Photospannung verantwortlich ist, erst bei Belichtung entsteht. Die Abklingphase dieses Photopotentials dauert wesentlich länger als bei der vorherigen Messung (ca. 2 Stunden).

Elektrolyt	U_d (mV)	U_1 (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU_1 (mV)	ΔU_{ph} (mV)
0.1m Na_2SO_4	+110	-	-625	-	-735
+ NaNO_2 (10^{-2}m)	+125	+465	-150	-340	-275
	+125	-	+525	-	+400

0.1m KNO_2 in 0.1m K_2SO_4

Die Verwendung höherer Nitritkonzentrationen (0.1m; pH ~ 8,1) führt ebenfalls zur Ausbildung positiver Potentialdifferenzen bei Belichtung. Die TiO_2 -Elektrode wurde mehrmals im selben Elektrolyten über längere Zeiträume bestrahlt. Zwischen den einzelnen Bestrahlungen lag eine Dunkelfase von 3 Stunden. Dabei zeigt sich eine starke Veränderung des Potentialverhaltens in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Bei den ersten Messungen treten durchgehend positive Potentialdifferenzen auf, die aber mit der Länge der Bestrahlung kontinuierlich abnehmen. Die TiO_2 -Elektrode benötigt ca. 3 Stunden, um nach Ende der Belichtung das Gleichgewichtsdunkelpotential zu erreichen.

0,1m KNO_2 /0,1m K_2SO_4 /N₂

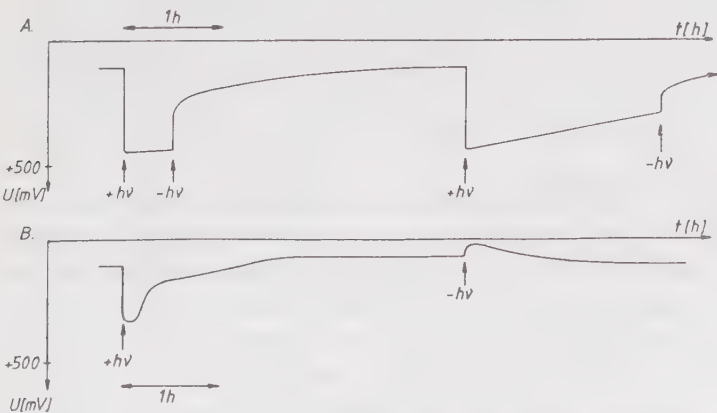


Abb. 10.2. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff (Langzeitversuch)
 Elektrolyt: 0.1m KNO_2 /0.1m K_2SO_4 ;
 A.: 1. und 2. Bestrahlung; B.: Gleichgewichtskurve nach 6,5 h Bestrahlung

Potentialmessungen in 0,1m KNO_3 /0,1m K_2SO_4 unter Stickstoff bei wiederholter Bestrahlung

Nr	U_d (mV)	$U_{\max}$ (mV)	U_{ph} (mV)	$\Delta U_{\max}$ (mV)	ΔU_{ph} (mV)	t_{hv} (h)
1	+ 70	+450	+440	+380	+370	0,5
2	+135	+440	+295	+305	+160	2,0
3	+115	+355	+105	+240	- 10	2,0
4	+110	+340	+ 60	+230	- 50	2,0
5	+115	+325	+ 70	+210	- 45	3,0
6	+110	+320	+ 60	+210	- 50	3,0
7	+105	+330	+ 80	+225	- 25	3,0
8	+110	+340	+ 80	+230	- 30	3,0
0,1m K_2SO_4 (vor Zugabe von KNO_3)						
1	+ 65	-	-670	-	-735	1,5
2	+ 65	-	-670	-	-735	1,5

Bei wiederholten Messungen sinkt die positive Photospannung innerhalb einer Bestrahlungsperiode immer schneller ab, bis man nach ca. 6,5 Stunden Gesamtbestrahlungszeit eine Gleichgewichtskurve erreicht, d.h. der Potentialverlauf ist nach intermediärer Dunkelphase reproduzierbar. Diese "Gleichgewichtskurve" zeigt zu Beginn der Belichtung eine positive Potentialdifferenz, dann kehrt sich innerhalb von 1,5 Stunden die Potentialrichtung um. Die nun erreichte negative Photospannung bleibt über weitere 1,5 Stunden konstant.

Der Unterschied zwischen den Photopotentialen in 0,1m K_2SO_4 und 0,1m KNO_3 in 0,1m K_2SO_4 ist sehr hoch (+1200 bis +740 mV je nach Bestrahlungszeit). Das Dunkelpotential dagegen bleibt nahezu erhalten.

10^{-1}m NaNO_2 in 10^{-1}m NaOH

Die Zugabe von NaNO_2 zu einer NaOH -Lösung unter N_2 führt zur Verschiebung des Photopotentials am TiO_2 in Richtung positiverer Potentiale. Die Photospannung ist um 35% geringer als in reiner NaOH .

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0,1m NaOH	-160	-920	-760
+ NaNO_2 (0,1m)	-200	-770	-570

Während also im schwach basischen Milieu (NO_2^- in " H_2O ") positive Photospan-

nungen auftreten, sind bei pH 13 negative Photospannungen zu beobachten. Die Photoreaktion von Nitrit an TiO_2 ist stark pH-abhängig.

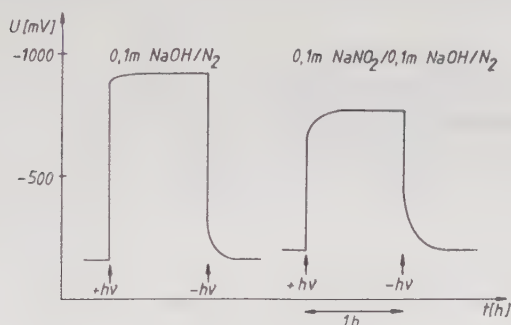


Abb. 10.3. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Strahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m NaOH und 0,1m NaOH/0,1m NaNO_2

10.1.2. Strom-Potentialmessungen

10^{-2}m NaNO_2 in $10^{-1}\text{m Na}_2\text{SO}_4$

Der Zusatz von NaNO_2 führt, wie aus den Potentialmessungen bereits ersichtlich ist, zur Umkehrung des photoelektrochemischen Verhaltens von TiO_2 . Dies erkennt man deutlich an den Strom-Potentialkurven. Die erste Kurve wurde nach 5 Minuten Belichtung begonnen und die zweite Kurve nach ca. 2,5 Stunden Gesamtbestrahlungszeit aufgenommen. Bereits bei der ersten Messung ist eine deutliche Abnahme des anodischen Photostroms zu erkennen. In Na_2SO_4 -Lösung beträgt der Photostrom $-50 \mu\text{A}$, hier dagegen sind es nur noch $-5 \mu\text{A}$. Im Bereich um $+325 \text{ mV}$ zeigt sich bei kurzzeitiger Unterbrechung der Bestrahlung eine starke anodische Stromspitze. Bei erneuter Belichtung tritt eine starke kathodische Stromspitze auf. Dies deutet bereits darauf hin, daß bei Anwesenheit von NO_2^- eine Photoreduktionsreaktion am TiO_2 einsetzt. Außerdem ist der Potentialbereich, in dem kein oder nur ein sehr geringer Dunkelstrom fließt, kleiner. Bereits bei $U \leq -100 \text{ mV}$ ist ein kathodischer Dunkelstrom vorhanden, während ohne NO_2^- -Ionen der kathodische Dunkelstrom erst bei $U < -700 \text{ mV}$ einsetzt. Der Beginn des anodischen Dunkelstroms ist ebenfalls leicht verschoben ($\text{NaNO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$: $+500 \text{ mV}$; Na_2SO_4 : $+600 \text{ mV}$). Nach längerer Bestrahlung ist eindeutig ein kathodischer Gesamtphotostrom vorhanden. Er beträgt $+10$ bis $+50 \mu\text{A}$. Die Dunkelkurve zeigt einen steileren Anstieg des kathodischen Dunkelstroms bei $U \leq -100 \text{ mV}$, ist aber ansonsten unverändert. Bei $U > +525 \text{ mV}$ geht die Photokurve in die Dunkelkurve über.

Im gesamten Meßbereich treten keine, für TiO_2 typische anodische Photoströme auf.

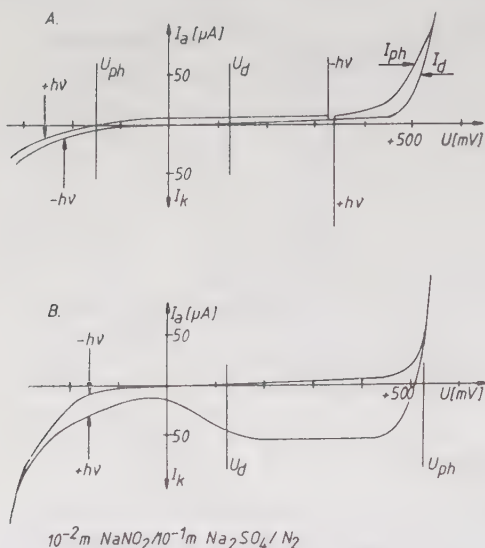


Abb. 10.4. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-2} \text{m NaNO}_2 / 10^{-1} \text{m Na}_2\text{SO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec
A.: nach 5 Minuten Belichtung; B.: nach 2,5 h Belichtung

Um festzustellen, ob nicht doch teilweise anodische Photoströme auftreten, wurde eine Strom-Potentialkurve mit Intervallbelichtung und Strommessungen bei konstantem äußerem Potential gegen die Zeit durchgeführt. Die mit Intervallbelichtung aufgezeichnete Kurve zeigt starke kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn ($+150 \mu\text{A}$). Bei Ende der Belichtung treten anodische Transienten auf, die sich ab $U > +450 \text{ mV}$ verstärken.

Aus den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen ergibt sich ein partieller kathodischer Photostrom zwischen $+10$ und $+50 \mu\text{A}$. Die Peakmaxima beim Einschalten des Lichtes liegen um $+115 \mu\text{A}$ und sind im Bereich $-250 < U < +500 \text{ mV}$ unabhängig vom Potential. Beim Ausschalten des Lichtes ist jeweils ein geringer partieller anodischer Dunkelstrom zu beobachten. Der kathodische Gleichgewichtsphotostrom verstärkt sich ab $U > 0 \text{ mV}$. Diese auch bei der I/U -Kurve vorhandene Verstärkung bei $U > 0 \text{ mV}$ könnte mit einer Überlappung des Fermi-Niveaus mit E_{ox} einer adsorbierten Spezies zusammenhängen. Der bei $U < -100 \text{ mV}$ einsetzende kathodische Dunkelstrom beruht auf einer Überlappung des Fermi-Niveaus mit dem Leitungsband. Demnach müßte die Bandkante (E_{cs}) des TiO_2

im Bereich von ungefähr $-100 \leq U \leq 0$ meV liegen.

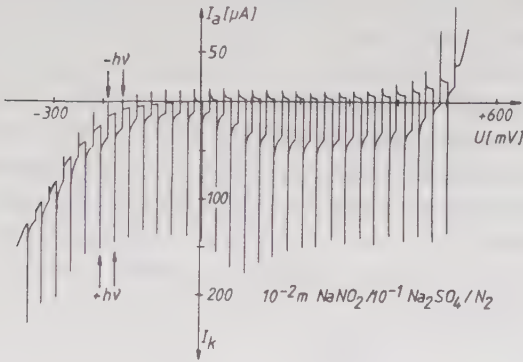


Abb. 10.5. Strom-Potentialkurve von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-2} \text{ m NaNO}_2 / 0,1 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec; Messung nach 1,5 h Bestrahlung
Frequenz: 15 sec $+h\nu$, 15 sec $-h\nu$

$10^{-2} \text{ m NaNO}_2 / 10^{-1} \text{ m Na}_2\text{SO}_4 / \text{N}_2$

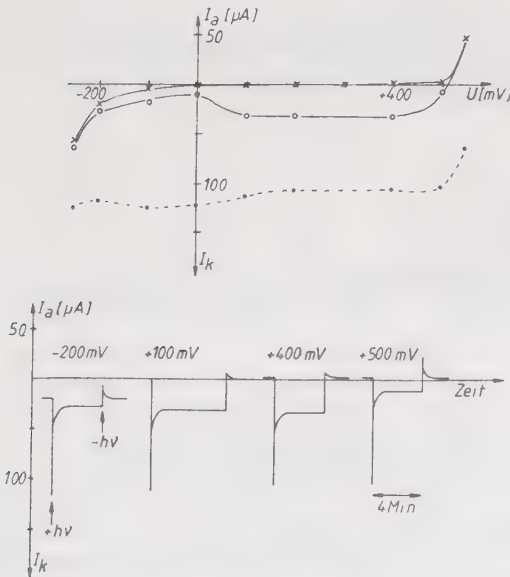


Abb. 10.6. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $10^{-2} \text{ m NaNO}_2 / 10^{-1} \text{ m Na}_2\text{SO}_4$; Messung nach 2 h Bestrahlung
---: Transienten bei $+h\nu$

10^{-1} m KNO_2 in $10^{-1} \text{ m K}_2\text{SO}_4$

Die bei Zusatz von KNO_2 zu einer K_2SO_4 -Lösung unter N_2 gemessenen I/U -Kurven zeigen kathodische Photoströme, die sich mit der Länge der Bestrahlungszeit verringern. Der Bereich, in dem kein Dunkelstrom fließt, ist im Vergleich zu Messungen in K_2SO_4 stark verkleinert. Wie schon in 10^{-2} m NaNO_2 -Lösungen, fließen auch hier kathodische Dunkelströme bereits bei $U \leq -150 \text{ mV}$ und anodische Dunkelströme bei $U \geq +400 \text{ mV}$. Nach ca. 2,5 Stunden Bestrahlung ist der kathodische Photostrom um 80% geringer ($+45 \mu\text{A}$ aus $+10 \mu\text{A}$). Dies stimmt mit den Beobachtungen der Photopotentiale überein, die eine Abnahme der positiven Photospannung mit der Bestrahlungszeit zeigen.

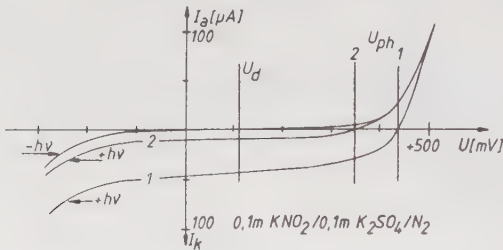


Abb. 10.7. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $0.1 \text{ m KNO}_2/0.1 \text{ m K}_2\text{SO}_4$; Vorschub: 2.5 mV/sec
1.: nach 10 Minuten Bestrahlung; 2.: nach 2,5 h Bestrahlung

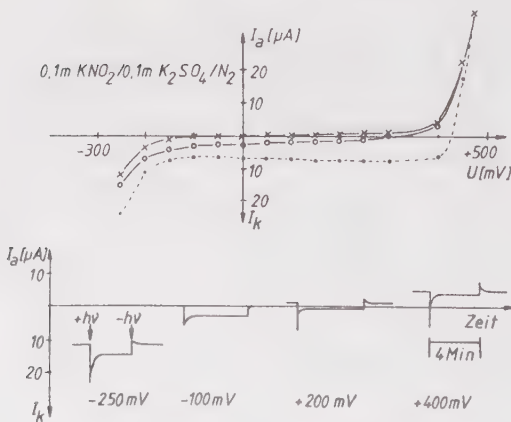


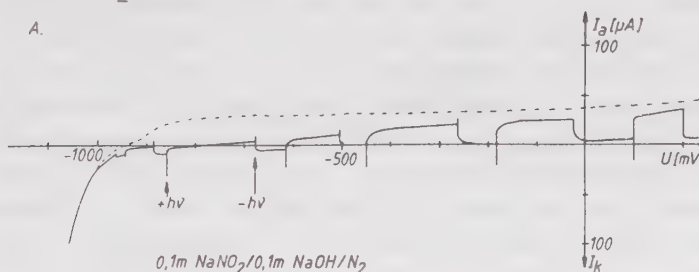
Abb. 10.8. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $0.1 \text{ m KNO}_2/0.1 \text{ m K}_2\text{SO}_4$; Einzelwerte $(I/t)_U$; Meßreihe nach 3,5 h Bestrahlung
- - - : Transienten bei $+h\nu$

Anscheinend wird die Konzentration der reduzierbaren Spezies mit der Zeit geringer oder eine parallel einsetzende Oxidationsreaktion verkleinert den kathodischen Gesamtphotostrom. Im ersten Fall kann es sich nicht um NO_2^- handeln, da die Konzentration hoch genug ist, sondern der kathodische Photostrom müßte auf Reduktion einer anderen, bei Belichtung gebildeten Spezies beruhen. Im zweiten Fall wäre eine einsetzende Reoxidation von reduzierten NO_2^- -Spezies denkbar, die den kathodischen Photostrom verkleinert. Es ist auch möglich, daß die Oberfläche durch entstehende Stickstoffspezies mit der Zeit "vergiftet" wird.

Die nach ca. 3,5 Stunden aufgenommene $(I/t)_U$ -Meßreihe zeigt einen sehr geringen kathodischen Photostrom über den gesamten Meßbereich. Die kathodischen Transienten sind wesentlich schwächer ausgeprägt als in 10^{-2}m NaNO_2 -Lösung und betragen ca. $+7,5\text{ }\mu\text{A}$.

10^{-1}m NaNO_2 in 10^{-1}m NaOH

A.



B.



Abb. 10.9. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff

Elektrolyt: $0,1\text{m NaNO}_2/0,1\text{m NaOH}$; Vorschub: 1 mV/sec

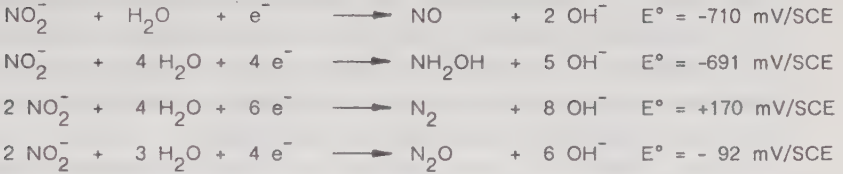
A.: Intervallbelichtung (--- Photokurve $0,1\text{m NaOH}$); B.: Dunkel- und Photokurve

Die Strom-Potentialkurven von nitrithaltiger NaOH unter N_2 zeigen eine Abnahme des anodischen Photostroms. Bei Intervallbelichtung sind kathodische Transienten zu beobachten, was auf eine teilweise am TiO_2 stattfindende Photoreduktion hindeutet. Der anodische Gesamtphotostrom beträgt $-25\text{ }\mu\text{A}$ (bei $U = U_d$). Er ist um ca. 35% geringer als in reiner NaOH . Die Abnahme entspricht der bei Photopotentialmessungen beobachteten Tendenz. Die Dunkelströme werden von Nitrit nicht beeinflusst.

10.1.3. Vergleich der Versuche unter Stickstoff

Wie die Messungen gezeigt haben, ist das photoelektrochemische Verhalten von TiO_2 bei Anwesenheit von Nitrit stark pH-abhängig. Bei Zusatz von Nitrit zu " H_2O " verschiebt sich der pH-Wert der Lösung in den basischen Bereich. Die pH-Werte der verwendeten Salzlösungen liegen in Abhängigkeit von der Nitritkonzentration zwischen pH 7,6 und 8,1 ($\text{p}K_s(\text{HNO}_2) = 3,22$). In diesem pH-Bereich treten positive Photospannungen und kathodische Photoströme in Gegenwart von Nitrit am TiO_2 auf, d.h. es findet überwiegend eine Photoreduktionsreaktion statt. Außerdem setzt die Dunkelreduktion bereits bei Potentialen ein, bei denen eine Reduktion von H^+ nicht möglich ist. Bei pH 13 dagegen sind abgeschwächte anodische Photoströme und negative Photospannungen vorhanden, was bedeutet, daß eine Photooxidationsreaktion überwiegt. Das Potential, bei dem der anodische Photostrom beginnt, liegt im Bereich der in reiner NaOH gemessenen Werte. Die Dunkelreduktion beginnt bei ca. -950 mV, was mit den thermodynamischen Potentialen für die H^+ -Reduktion übereinstimmt. Im basischen Bereich wird also das elektrochemische Verhalten von TiO_2 im Dunkeln nicht verändert. Protonen werden bevorzugt reduziert und NO_2^- hat keinen Einfluß auf diese Reaktion. Die bei Belichtung vorhandenen kathodischen Transienten deuten im Zusammenhang mit dem verkleinerten anodischen Photostrom und den geringeren negativen Photospannungen auf eine teilweise am TiO_2 stattfindende Photoreduktion hin. Es ist aber nicht sicher, ob diese Reduktion als Konkurrenzreaktion den anodischen Gesamtphotostrom verkleinert. Vielmehr ist es auch denkbar, daß NO_2^- den Oxidationsstrom durch teilweise Blockierung der basischen OH-Gruppen senkt. Dann bedeuten die kathodischen Transienten eine Abreaktion von adsorbiertem NO_2^- unter Reduktion. In Nitrit-Lösungen ohne Zusatz von NaOH findet dagegen die normale Photolyse von H_2O nicht oder nur teilweise statt. Man kann davon ausgehen, daß sie entweder von der gleichzeitig stattfindenden NO_2^- -Reduktion überlagert oder aber vollständig verdrängt wird, was in beiden Fällen einen kathodischen Gesamtphotostrom zur Folge hat. Die Dunkelreduktion (ab ca. $U \leq -200$ mV) muß ebenfalls auf einer Reduktion von Stickstoffspezies beruhen. Wahrscheinlich handelt es sich um die Reduktion von Nitrit zu NO oder NH_2OH . Der Beginn des kathodischen Dunkelstroms im Potentialbereich um -200 mV stimmt recht gut mit den thermodynamischen Daten überein. Auch eine Dunkelreduktion zu N_2O oder N_2 ist möglich. Diese Reaktionen würden dann eine erhebliche Überspannung aufweisen. Berücksichtigt man den pH-Bereich (ca. 7,5-8,5) und zusätzlich die geringe Konzentration der Reaktionsprodukte (Annahme der Minimalkonzentration 10^{-6} m bzw 10^{-6} atm), so ergeben sich Potentialbereiche, in denen

die jeweilige Reaktion stattfinden kann. Diese Bereiche sind in Abb. 10.10. dargestellt.



Für den kathodischen Photostrom (Beginn bei $U < +450 \text{ mV}$) kann die Reduktion von NO_2^- zu NO oder NH_2OH nicht verantwortlich sein. Von den Redoxpotentialen her gesehen käme die Reduktion zu N_2 oder N_2O in Frage. Zwischen pH 7,6 und 8,1 liegt das Redoxpotential für die Reduktion zu N_2 im Bereich um $+600 \text{ mV}$ und für die Reduktion zu N_2O um $+450 \text{ mV}$. Da der reduktive Photostrom im Potentialbereich $+400 < U < +500 \text{ mV}$ einsetzt, wären beide Reaktionen thermodynamisch möglich.

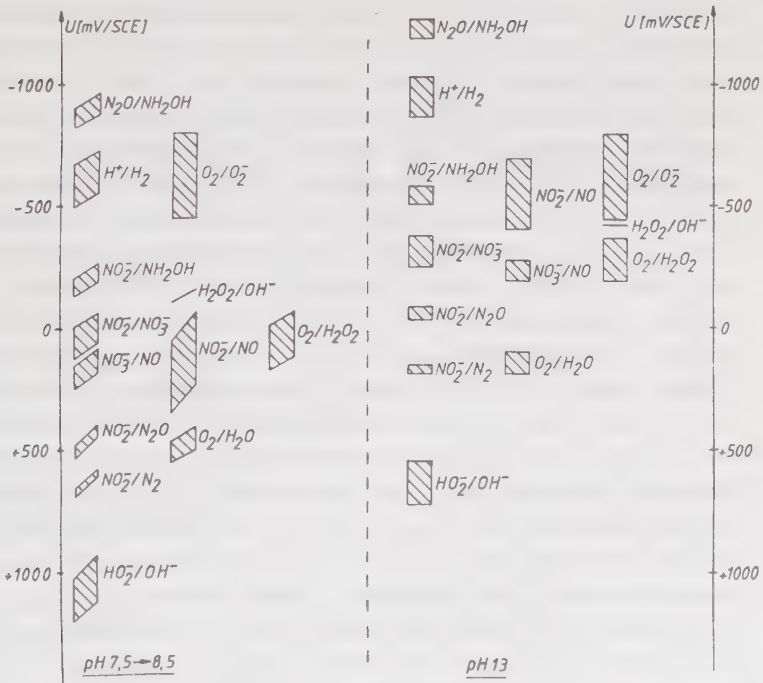


Abb. 10.10. Lage der Redoxpotentiale bei pH 8 und pH 13
Die Grenzen der angegebenen Potentialbereiche ergeben sich a) aus den Standardpotentialen und b) aus den verwendeten Konzentrationen der Edukte und der Annahme, daß die Produktkonzentration $(X) \geq 10^{-6} \text{ m}$ ist. Wenn es sich um eine Weiterreaktion handelt (Produkt + Edukt), werden beide Konzentrationen zu $(X) \geq 10^{-6}$ angenommen

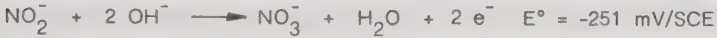
Der kathodische Photostrom am TiO_2 bedeutet einen Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten. Dieser Elektronenfluß kann bei normaler Bandverbiegung ($E_c > E_{cs}$) an der Oberfläche nicht stattfinden. Reduktionsströme über das Leitungsband können nur fließen, wenn das Leitungsband an der Oberfläche (E_{cs}) bei positiveren Potentialen liegt als im Innern des Halbleiters ($E_c < E_{cs}$) oder wenn ein Elektronentransport vom Leitungsband zu Oberflächenzuständen stattfindet, die dann mit dem Elektrolyten reagieren.

Die erste Möglichkeit, die eine Änderung der Richtung der Bandverbiegung bedeutet, kann durch Adsorption geeigneter Spezies mit Donatorcharakter entstehen. Diese Oberflächenzustände injizieren Elektronen in das Leitungsband. Es kommt zur Umladung der Oberfläche von negativ zu positiv und damit zur Anreicherung von Elektronen in den oberflächennahen Schichten des Halbleiters. Die Elektroneninjektion ist aber nur möglich, wenn die Oberflächenzustände auf einem ziemlich hohen Energieniveau liegen.

Dagegen müssen bei einem Elektronenfluß über Oberflächenzustände diese in der Bandlücke liegen, damit ein Transport von Ladungsträgern möglich ist. Von den Oberflächenzuständen ist dann ein isoenergetischer Übergang zu den leeren Energiezuständen des Elektrolyten denkbar, sofern diese mit dem Energieniveau des Oberflächenzustands überlappen. Ein direkter Elektronentransport über das Leitungsband ist möglich, wenn die durch Adsorption gebildeten Oberflächenzustände energetisch in der Nähe der Bandkante des Leitungsbandes liegen. Sie wären dann infolge ihrer energetischen Lage gute Reduktionsmittel. Welcher Fall nun im System $\text{TiO}_2/\text{NO}_2^-$ vorliegt, ist schwer zu entscheiden. Nimmt man an, daß das Flachbandpotential (U_{F1} -800 mV in " H_2O " bei pH 7) durch Nitrit nicht verändert wird ($E_{cs} = \text{const.}$), so wird durch Belichtung bei Ausbildung einer positiven Photospannung die Bandverbiegung am TiO_2 vergrößert (Abb. 10.11., I.) Das bedeutet, daß der Halbleiter an Elektronen verarmt. Es müssen mehr Elektronen entfernt werden, als durch Belichtung entstehen. Würden nur die photochemisch gebildeten Elektronen entfernt, so dürfte keine positive Potentialänderung durch Belichtung erkennbar sein. Selbst wenn man einen Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten über durch Nitrit gebildete Oberflächenzustände annimmt, erscheint diese Möglichkeit doch unwahrscheinlich. Vor allem besteht kein Grund, warum die Defektelektronen im Valenzband nicht reagieren sollten, selbst wenn die Elektronen in Oberflächenzuständen abgefangen und von dort aus reagieren sollten.

Andererseits ist es denkbar, daß durch Nitrit die Bandverbiegung am TiO_2 verändert wird. Es wäre möglich, daß NO_2^- teilweise zu NO_3^- im Dunkeln oxidiert wird, und somit Elektronen ins Leitungsband injiziert. Das hätte eine Anreicherung von Elektronen im Innern und eine Anhebung der Bänder zur

Folge, die unter Umständen so stark sein kann, daß es zur Umkehrung der Bandverbiegung kommt. Allerdings können die Elektronen kein negativeres Potential erreichen, als es dem Redoxpotential $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-)$ unter Berücksichtigung des pH-Wertes entspricht.



Bei Zugabe von NO_2^- zu H_2O trat im Dunkeln eine kurzzeitige Verschiebung des Potentials zu negativeren Werten auf, was auf eine Oxidation am TiO_2 hindeutet.

Nimmt man eine geänderte Bandverbiegung an, so können die photochemisch erzeugten Elektronen vom Halbleiter zum Elektrolyten fließen. Das Flachbandpotential liegt dann dort, wo der kathodische Photostrom endet (+400/+500 mV). Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, daß man elektrochemisch immer das Fermi-Niveau (E_f) des Halbleiters mißt. Da E_f bei n-Halbleitern ca. 0,1 eV unter dem Leitungsband liegt ($\mu = 0,1 \text{ eV}$), bekommt man ein Maß für die Lage der Bandkante des Leitungsbandes (E_{cs}). Ein U_{FI} von +400/+500 mV würde eine Verschiebung von E_{cs} um 1,2 eV bedeuten (Abb. 10.11., II.). Ein kathodischer Dunkelstrom bei Anwesenheit von Nitrit kann nur fließen, wenn E_f mit E_c überlappt. Dies steht im Widerspruch zur Messung der Dunkelpotentiale U_d . Da die U_d -Werte praktisch gleichbleiben, würde bei Änderung der Bandverbiegung vom n- zum p-Verhalten und gleichbleibendem Abstand zwischen E_f und E_c , das Fermi-Niveau E_f auf jeden Fall bereits bei $U \leq +500 \text{ mV}$ mit dem Leitungsband überlappen. Dies hätte einen kathodischen Dunkelstrom ab $U \leq +500 \text{ mV}$ zur Folge, was aber nicht zutrifft.

Somit muß sich der Abstand μ zwischen E_f und E_c geändert haben. Würde man nun TiO_2 im Extremfall als reinen p-Halbleiter betrachten, so bezieht sich das Flachbandpotential auf das Valenzband, da dann das Fermi-Niveau nur knapp darüber liegt (Abb. 10.11. IIIb.). Dies bedeutet rein theoretisch die Möglichkeit, daß die Bandkante des Valenzbandes (E_{vs}) bei +550 meV und die des Leitungsbandes (E_{cs}) bei -2750 meV liegt. TiO_2 wäre in diesem Fall ein Reduktionsmittel. Die Lage der Bänder bei derart negativen Potentialen ist aber sehr unwahrscheinlich.

Um andererseits eine Überlappung des Fermi-Niveaus mit dem Leitungsband bei $U = U_d$ auszuschließen, muß E_{cs} bei einer Energie liegen, die negativer als das Dunkelpotential ist (Abb. 10.11. IIIa.). Wäre $E_{cs} > eU_d$, müßte bei $U=U_d$ bereits ein kathodischer Dunkelstrom auftreten, da E_f dann innerhalb des Leitungsbandes liegen würde und die Elektronen ungehindert zum Elektrolyten fließen könnten. Dies trifft aber nicht zu. Die Voraussetzung, daß $E_{cs} < eU_d$

sein muß, bedingt einen Wert von E_{vs} bei maximal +3300 meV, da die Bandlücke (3,2 eV) eine Konstante ist. Daraus ergeben sich nun folgende mögliche Bandkantenbereiche für E_{cs} und E_{vs} :

$$-2600 < E_{cs} < +100 \text{ meV}; +3300 < E_{vs} < +500 \text{ meV}$$

Die möglichen Abstände zwischen E_{cs} oder E_{vs} und dem Fermi-Niveau sind dann:
 $500 < \mu_{cs} < 2750 \text{ meV}; 100 < \mu_{vs} < 3000 \text{ meV}$

Die beiden Extremsituationen sind in Abb. 10.11. IIIa. und IIIb. dargestellt.

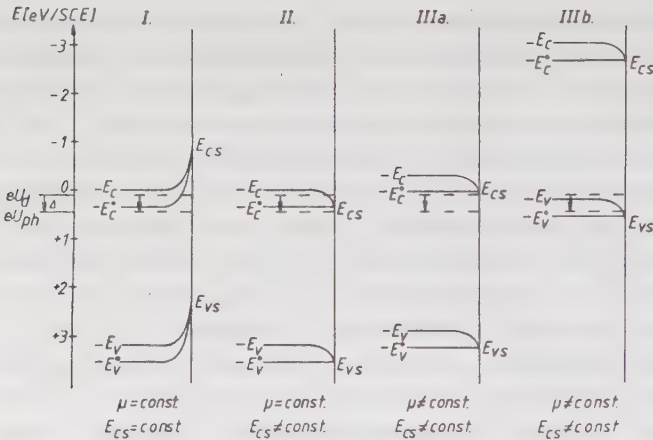


Abb. 10.11. Möglichkeiten zur Lage der Bandkanten von TiO_2 unter Stickstoff bei Anwesenheit von Nitrit
 μ : Abstand Leitungsband (E_c) - Fermi-Niveau (E_f); E_{cs} : Bandkante des Leitungsbandes;
 E_{vs} : Bandkante des Valenzbandes; U_g : Gleichgewichtsdunkelpotential; U_{ph} : Photopotential

Da nun aber ab $U \leq -200 \text{ mV}$ ein kathodischer Dunkelstrom fließt (= Überlappung E_f mit E_c), kann man die Bandkantenbereiche etwas weiter einschränken. Zwar fließt bei $U \leq -200 \text{ mV}$ noch ein partieller kathodischer Photostrom, so daß die Überlappung bei diesem Potential nicht sehr stark sein kann. E_{cs} müßte trotzdem im Bereich von ungefähr $E_{cs} \leq -300 \text{ meV}$ liegen. Dies bedeutet eine Verschiebung des Flachbandpotentials um +500 mV und einen Abstand zwischen E_f und E_c von $\mu_{cs} = 800 \text{ meV}$.

Insgesamt erscheint diese Möglichkeit, die von einer Änderung der Bandverbiegung, einer Verschiebung des Flachbandpotentials und einer Änderung von μ ausgeht am wahrscheinlichsten.

Die Möglichkeit, daß μ_{cs} durch die Auftragung von TiO_2 auf Pt verändert wird, kann man weitgehend ausschließen. Die in anderen Systemen (z.B. H_2O) gefundenen Potentiale stimmen recht gut mit den Literaturangaben überein. Das Auftreten der kathodischen Photoströme und die mögliche Veränderung

von μ_{CS} muß vom Elektrolytsystem abhängen.

Die Änderung des photoelektrochemischen Verhaltens von TiO_2 in NO_2^- -haltiger Lösung beim Wechsel von pH 8 zu pH 13, könnte mit einer verringerten Adsorption von NO_2^- infolge der hohen OH^- -Konzentration und/oder der Verschiebung der Redoxpotentiale von NO_2^- durch pH-Änderung bedingt sein (s. Abb. 10.10.). Bei schwächerer Adsorption ist auch die Möglichkeit zur Dunkeloxidation von NO_2^- geringer, und damit auch keine Umkehrung der Bandverbiegung möglich. Außerdem ist NO_2^- in basischer Lösung schwerer reduzierbar, was ebenfalls ein Grund für den fehlenden Photoreduktionsstrom in basischer Lösung sein kann.

10.2. Untersuchungen in NO_2^- -Lösungen unter Sauerstoff und Luft

10.2.1. Potentialmessungen unter Sauerstoff

$10^{-1}m KNO_2$ in $10^{-1}m K_2SO_4$

Wie schon unter Stickstoff bildet sich auch unter Sauerstoff eine positive Potentialdifferenz durch Belichtung einer TiO_2 -Elektrode bei Anwesenheit von NO_2^-

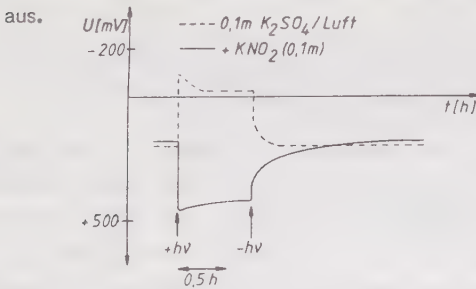


Abb. 10.12. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: $0.1m K_2SO_4 + KNO_2 (0.1m)$

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{max} (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)	t_{hv} (h)
$0.1m K_2SO_4$	+170	- 35	+ 5	-165	1,0
$+ KNO_2 (0.1m)$	+190	+475	+400	+210	1,5

Das Dunkelpotential wird durch Nitrit nahezu nicht beeinflusst. Die Photospannung ist abhängig von der Bestrahlungszeit und liegt zwischen +285 und +210 mV. Ein Vergleich mit Potentialmessungen in K_2SO_4 unter O_2 zeigt eine Verschiebung von U_{ph} um +500 bis +395 mV durch Nitrit. Verglichen mit den Potentialmessungen unter N_2 liegt die positive Photospannung in derselben Größenordnung. Sauerstoff scheint also das Potentialverhalten von TiO_2 bei Anwesenheit

von NO_2^- nicht weiter zu beeinflussen.

10.2.2. Strom-Potentialmessungen unter Sauerstoff

10^{-1}m KNO_2 in $10^{-1}\text{m K}_2\text{SO}_4$

Während in " H_2O " anodische Photoströme (ca. $-80\ \mu\text{A}$) fließen, treten bei Anwesenheit von NO_2^- kathodische Photoströme ($+40 - +10\ \mu\text{A}$) auf, die mit der Länge der Bestrahlungszeit abnehmen. Die Höhe der kathodischen Photoströme stimmt mit den Messungen unter N_2 -Atmosphäre überein.

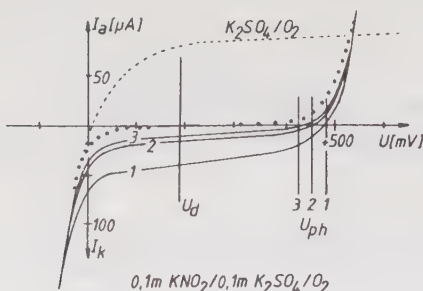


Abb. 10.13. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff

Elektrolyt: $0,1\text{m KNO}_2/0,1\text{m K}_2\text{SO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec ; ●●●: Dunkelstrom mit und ohne NO_2^-
 ---: Photostrom ohne Nitrit; —: Photostrom mit Nitrit; 1.: nach 15 Min. $h\nu$,
 2.: nach 0,5 Stunden $h\nu$, 3.: nach 0,75 Stunden $h\nu$

Sauerstoff beeinflusst also das I/U -Verhalten (für $U > 0$) einer TiO_2 -Elektrode bei Belichtung in NO_2^- -haltiger wässriger Lösung nicht. Der Beginn des kathodischen Dunkelstroms bei $U \approx +100\text{ mV}$ stimmt mit den Messungen in " H_2O " unter O_2 -Atmosphäre überein. Er ist bedingt durch O_2 -Reduktion am TiO_2 und wird durch NO_2^- nicht verändert. Der Beginn des anodischen Dunkelstroms liegt dagegen bereits bei $U \approx +450\text{ mV}$, während ohne NO_2^- unter O_2 - und N_2 -Atmosphäre oxidative Dunkelströme erst bei $U \approx +700\text{ mV}$ auftreten. Anodische Dunkelströme - die bei $+400 \leq U \leq +500\text{ mV}$ einsetzen - sind sowohl unter O_2 als auch unter N_2 zu beobachten, was darauf schließen läßt, daß O_2 die stattfindende Oxidation nicht beeinflusst. Von den Potentialen her gesehen ist es denkbar, daß NO_2^- zu N_2O_4 oxidiert wird ($E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}_4) = +639\text{ mV/SCE}$). Für die vorhandene NO_2^- -Konzentration und unter der Annahme, daß die Konzentration des Produktes (N_2O_4) gering ist (10^{-6} atm) ergibt sich ein Potential von $U \approx +400\text{ mV}$, bei dem die Oxidation einsetzen kann. Dies stimmt sehr gut mit den beobachteten Potentialen überein, bei denen unter N_2 und O_2 der anodische Dunkelstrom beginnt. Natürlich ist auch die Oxidation von NO_2^- zu NO_3^- thermodynamisch möglich (s. Abb. 10.10). Die Reaktion hätte aber eine sehr große Überspannung, was ziemlich unwahrscheinlich ist.

Die mit Intervallbelichtung aufgenommene I/U -Kurve und die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen bei $U > +100$ mV zeigen, daß O_2 die kathodischen Photoströme nicht beeinflußt. Die bei $U \leq +100$ mV auftretenden Abweichungen sind nicht durch NO_2^- bedingt, da sie auch in " H_2O " beim Wechsel von N_2 zu O_2 auftreten. Die vor und nach kathodischen Transienten betragen ca. $+10 \mu A$ und der partielle kathodische Photostrom liegt bei ca. $4 \mu A$.

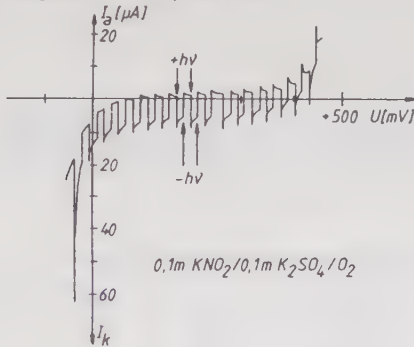


Abb. 10,14. Strom-Potentialkurve von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Sauerstoff nach 1 h Bestrahlung
Elektrolyt: $0,1m KNO_2/0,1m K_2SO_4$; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 15 sec $+hv$, 15 sec $-hv$

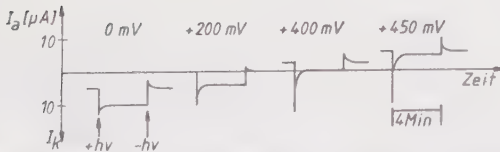
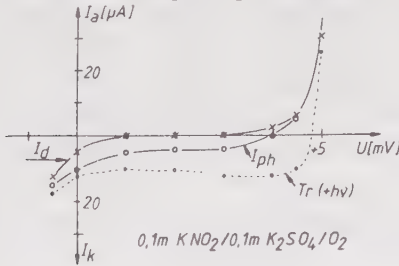


Abb. 10,15. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: $0,1m KNO_2/0,1m K_2SO_4$; Meßreihe nach 1,5 h Bestrahlung

10.2.3. Potentialmessungen und Strom-Potentialmessungen unter Luft

$10^{-1}m KNO_2$ in $10^{-1}m K_2SO_4$

Eine Meßreihe der Dunkel- und Photopotentiale unter Luft zeigt, daß das Potentialverhalten von TiO_2 auch bei langen Bestrahlungszeiten unter Luft und N_2 bei Anwesenheit von NO_2^- nahezu identisch ist.

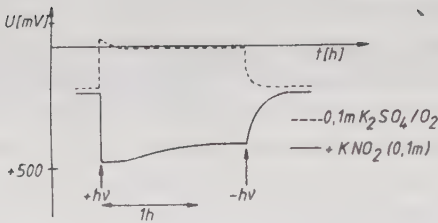


Abb. 10.17. Strommessung mit und ohne UV-Bestrahlung unter Luft bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1m $\text{KNO}_2/0,1\text{m } \text{K}_2\text{SO}_4$; Meßreihe nach 1,5 h Bestrahlung

Potentialmessungen in 0,1m $\text{KNO}_2/0,1\text{m } \text{K}_2\text{SO}_4$ unter Luft bei wiederholter Bestrahlung

Nr	U_d (mV)	$U_{\max}$ (mV)	U_{ph} (mV)	$\Delta U_{\max}$ (mV)	ΔU_{ph} (mV)	t_{hv} (h)
1	+190	+470	+385	+280	+195	2
2	+210	+420	+345	+210	+135	3
3	+200	+380	+305	+180	+105	3
4	+190	+350	+230	+160	+ 40	3
5	+185	+355	+170	+150	- 15	3
6	+130	+280	+ 90	+150	- 40	4
7	+110	+280	+ 60	+170	- 50	4
8	+110	+280	+ 60	+170	- 50	4

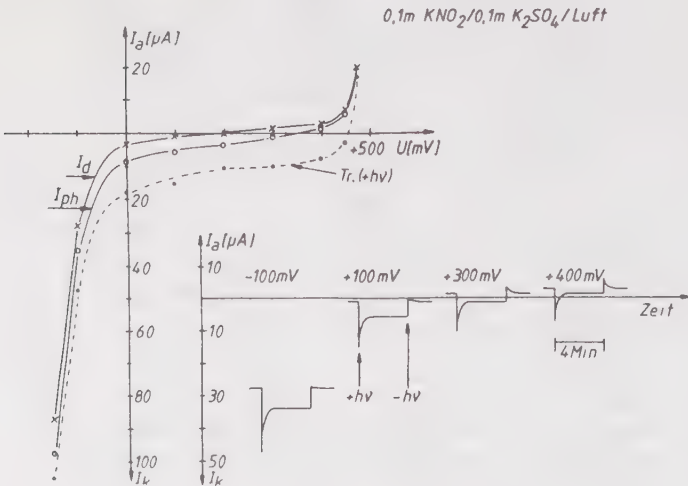


Abb. 10.16. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Luft
Elektrolyt: 0,1m $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_2$ (0,1m)

Dasselbe gilt für das Strom-Potentialverhalten, wenn man die Veränderungen, die bereits bei Messungen unter O_2 , Luft und N_2 ohne Nitrit vorhanden sind, berücksichtigt.

Aus den Messungen in O_2 -Atmosphäre oder unter Luft ergibt sich, daß Sauerstoff nur das Dunkelverhalten der TiO_2 -Elektrode beeinflusst. Für die möglichen Dunkelreaktionen (bei $U \leq +100$ mV) liegen die Redoxpotentiale von $E^\circ(O_2/H_2O_2)$ und $E^\circ(NO_2^-/NO)$ ungefähr auf dem gleichen Energieniveau (s. Abb. 10.10.). Trotzdem findet bevorzugt eine O_2 -Reduktion statt, da in NO_2^- -Lösungen unter N_2 erst bei $U \leq -200$ mV ein kathodischer Dunkelstrom auftritt, der auf einer Reduktion von NO_2^- beruhen muß. Es ist möglich, daß dies mit einem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten von O_2 und NO_2^- am TiO_2 zusammenhängt.

Bei Belichtung kann eine Reduktion von O_2 bei einem gemessenen Photopotential von $U_{ph} \approx +400$ mV nicht stattfinden. Nimmt man aber eine analoge Verschiebung der Bandkanten wie unter N_2 auch unter O_2 und Luft an, so ist bei Belichtung eine Reduktion von NO_2^- zu N_2O oder N_2 durch photochemisch erzeugte Elektronen möglich. Da NO_2^- auch ohne Anwesenheit von O_2 am TiO_2 reduziert wird (gleiche Höhe der kathodischen Photoströme) scheinen O_2 oder im Dunkeln gebildete O_2 -Spezies keinen Einfluß auf die Reduktion zu haben. Das durch O_2 -Reduktion (bei $U < +100$ mV) gebildete H_2O_2 ist zwar in der Lage NO_2^- zu NO_3^- zu oxidieren, da aber in NO_3^- -Lösungen nur unter Luft und bei langen Bestrahlungszeiten kathodische Effekte auftreten (s. Kap. 9.2.) und außerdem die Konzentration an gebildetem NO_3^- sehr gering sein dürfte, kann eine NO_3^- -Reduktion nicht für die kathodischen Photoströme verantwortlich sein.

11. Elektrochemisches Verhalten von TiO_2 unter Wasserstoffatmosphäre

11.1. Potentialmessungen

TiO_2 in 0,1m NaClO_4 unter Stickstoff und Wasserstoff

Bei Zugabe von H_2 ändert sich das Potentialverhalten einer in 0,1m NaClO_4 -Lösung befindlichen TiO_2 -Elektrode sehr stark. Vor den Messungen unter H_2 -Atmosphäre zeigt die Elektrode unter N_2 die bekannten Dunkel- und Photopotentiale. Leitet man nun anstelle von N_2 Wasserstoff durch den Elektrolyten, so verschiebt sich das Dunkelpotential schlagartig zu wesentlich negativeren Potentialen und erreicht innerhalb weniger Minuten den Gleichgewichtswert. Die gemessene Potentialänderung durch Anwesenheit von Wasserstoff entspricht ungefähr der unter N_2 gefundenen Potentialänderung durch Belichtung. Ein Photoeffekt ist unter H_2 -Atmosphäre nicht mehr feststellbar.

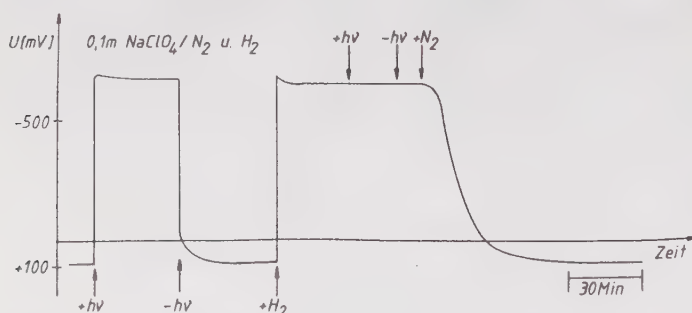


Abb. 11.1. Potentialänderung von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff und durch Wasserstoff
Elektrolyt: 0,1m NaClO_4

Elektrolyt		U_d (mV)	U_{ph} (mV)
0,1m NaClO_4	N_2	+ 90	-665
0,1m NaClO_4	H_2	-640	-640

Nach Entfernung der H_2 -Gasatmosphäre und erneuter Zugabe von N_2 stellt sich das ursprüngliche Dunkelpotential innerhalb von 1,5 Stunden wieder ein. Das System reagiert wesentlich langsamer auf die Änderung von H_2 - zu N_2 -Atmosphäre als umgekehrt. Erst 5 Minuten nach Entfernung der H_2 -Durchleitung durch den Elektrolyten setzt eine merkliche Änderung des Dunkelpotentials ein. Nachdem das System wieder das Dunkelpotential unter Stickstoff erreicht hat, führt eine erneute Bestrahlung zu der üblichen Potentialänderung. Die Änderung des elektro- und photoelektrochemischen Verhaltens durch H_2 ist also reversibel. Der Wechsel von N_2 - zu H_2 -Atmosphäre wurde dreimal

durchgeführt und ergab immer den gleichen Kurvenverlauf.

TiO₂ in 0,1m HClO₄ unter Stickstoff und Wasserstoff

Im sauren Milieu ergibt sich das gleiche Bild bezüglich der Potentialänderung bei Durchleitung von H₂ durch den Elektrolyten. Die Potentiale sind lediglich um den für die pH-Änderung erwarteten Betrag zu positiveren Potentialen verschoben. Die vorher unter N₂ durchgeführte Messung ergibt die normale Änderung des Potentials durch Belichtung. Wiederum wird durch Anwesenheit von H₂ das Dunkelpotential der TiO₂-Elektrode sofort stark zu negativeren Potentialen verschoben und erreicht ungefähr den unter N₂ gemessenen Wert des Photopotentials. Ein Photoeffekt ist auch hier unter H₂-Atmosphäre nicht vorhanden.

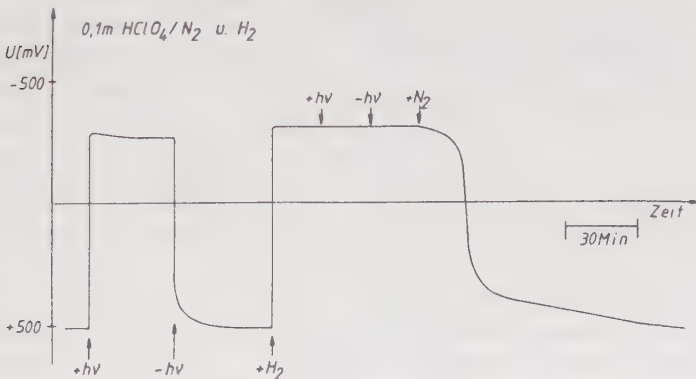


Abb. 11.2. Potentialänderung von TiO₂ durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff und durch Wasserstoff
Elektrolyt: 0,1m HClO₄

Elektrolyt		U _d (mV)	U _{ph} (mV)
0,1m HClO ₄	N ₂	+510	-270
0,1m HClO ₄	H ₂	-310	-310

Erneute Zugabe von Stickstoff führt zu einem ähnlichen Abklingverhalten des Dunkelpotentials wie bei pH 7. Die Zeitdauer, bevor eine merkliche Potentialänderung nach dem Wechsel von H₂- zu N₂-Atmosphäre erkennbar wird, ist länger als bei pH 7 und auch das endgültige Dunkelpotential unter N₂ stellt sich langsamer ein (ca. 2,5-3 Stunden). Danach ist wieder der normale Photoeffekt der TiO₂-Elektrode zu beobachten. Eine erneute Zugabe von H₂ führt zu demselben Verhalten wie vorher. Auch im sauren Milieu ist die Potentialänderung demnach reversibel.

11.2. Strom-Potentialmessungen an TiO_2 unter Wasserstoff

Bei Messung des Strom-Potentialverhaltens ist sowohl in $0,1\text{m NaClO}_4$ als auch in $0,1\text{m HClO}_4$ eine vollkommene Änderung des Kurvenverlaufs im Vergleich zu Messungen unter Stickstoff festzustellen. Ein Potentialbereich, in dem kein Dunkelstrom vorhanden ist, existiert nicht mehr. Die Kurven gehen in $0,1\text{m NaClO}_4$ bei -640 mV und in $0,1\text{m HClO}_4$ bei -340 mV direkt von einem starken kathodischen in einen starken anodischen Dunkelsstrom über. Die thermodynamischen Potentiale für das Redoxpaar H^+/H_2 liegen bei -654 mV (pH 7) und -300 mV (pH 1) und entsprechen damit den gefundenen Potentialen. Die TiO_2 -Elektrode zeigt keinerlei Veränderung des I/U -Verhaltens bei Belichtung.

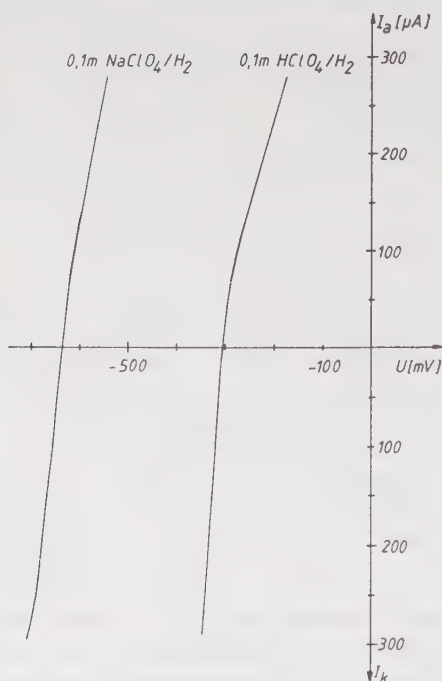


Abb. 11.3. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter H_2 -Atmosphäre
Elektrolyt: $0,1\text{m NaClO}_4$ und $0,1\text{m HClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec

Der Stromfluß ist durch Polarisation der Elektrode fast nicht beeinflussbar. Dieser nahezu senkrechte Kurvenverlauf bedeutet eine Aufhebung der Halbleitereigenschaften der Elektrode bei Anwesenheit von Wasserstoff. Sie ver-

halt sich metallisch. Der Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten und umgekehrt kann ungehindert stattfinden, was bedeutet, daß keine Oberflächenbarriere vorhanden ist, die den Elektronenaustausch begrenzt. Die bei den Potentialmessungen gefundene Verschiebung der Dunkelpotentiale einer TiO_2 -Elektrode unter H_2 -Atmosphäre bedeutet eine Verringerung der Bandverbiegung zwischen Halbleiter und Elektrolyt. Der Abbau dieser Oberflächenbarriere kann nur durch Elektroneninjektion in den Halbleiter zustande kommen. H_2 reduziert Ti^{4+} zu Ti^{3+} und die dadurch bedingte Erhöhung der Elektronenkonzentration im Leitungsband äußert sich in einer Verschiebung der Energiebänder im Inneren des Halbleiters zu negativeren Potentialen.

Der Abbau der Schottky-Barriere zwischen TiO_2 und Pt oder Pd durch Wasserstoff ist bekannt (1,27,29,83 - 85). Das Fermi-Niveau des Edelmetalls wird durch Wasserstoff zu negativeren Potentialen verschoben. Um den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen, erfolgt solange eine Elektronenübertragung zwischen Metall und TiO_2 , bis sich die Fermi-Niveaus angeglichen haben. Das Fermi-Niveau des Halbleiters paßt sich dem des Metalls an, was den Abbau der Energiebarriere zwischen Halbleiter und Metall zur Folge hat. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde eine mit TiO_2 belegte Platin-Elektrode verwendet, so daß kein reines Platin für die Wasserstoffadsorption vorliegen durfte. Man kann deshalb annehmen, daß TiO_2 durch H_2 reduziert wird. Erstaunlich ist allerdings die Geschwindigkeit dieser Reduktion, die in wässriger Lösung stattfindet. Innerhalb von Sekunden ändert sich das Dunkelpotential. Die unter H_2 erreichten Dunkelpotentiale entsprechen den Redoxpotentialen des Systems H^+/H_2 unter Berücksichtigung der pH-Werte. Demnach paßt sich das Fermi-Niveau des TiO_2 dem Redoxpotential des Elektrolyten an. Man kann aber auch eine gewisse Porosität der auf dem Platin haftenden TiO_2 -Schicht nicht ausschließen. Es ist möglich, daß H_2 zuerst am Pt in Form von H-Atomen adsorbiert wird. Danach erfolgt ein spill-over-Effekt, bei dem die H-Atome vom Pt zum TiO_2 wandern und dort reduzierend wirken. Ob allerdings Ti^{4+} -Ionen direkt durch H_2 reduziert werden oder ob die Reduktion infolge des spill-over-Effekts von H-Atomen zum TiO_2 stattfindet, kann anhand der durchgeführten Messungen nicht entschieden werden. Auch eine, infolge der möglichen Porosität der TiO_2 -Deckschicht, vorherrschend am Pt stattfindende Reaktion des H_2 kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden. TiO_2 hätte dann keinen Einfluß auf das elektrochemische Verhalten der Elektrode. Erst nach Entfernung der H_2 -Atmosphäre kamen die Halbleitereigenschaften des TiO_2 wieder zum tragen.

Setzt man die unter N_2 und H_2 in " H_2O " gemessenen Dunkelpotentiale U_d in Relation zu den unter N_2 in " H_2O " gemessenen Flachbandpotentialen U_{FI} , so erhält man Werte für die Größenordnung der jeweiligen Bandverbiegung

$$\Delta_s = U_{FI} - U_d.$$

Die mit * gekennzeichneten Werte in der nachfolgenden Tabelle wurden aus den für U_d und U_{FI} unter N_2 ermittelten Geraden (s. Kap. 7) berechnet.

Die Δ_s^* -Werte beziehen sich auf die U_{FI}^* -Werte.

Elektrolyt	(H_2)	(N_2)			
	U_d (mV)	U_d (mV)	U_d^* (mV)	U_{FI} (mV)	U_{FI}^* (mV)
0.1m $NaClO_4$	-310	+510	+500	-350	-300
0.1m $HClO_4$	-640	+ 90	+165	-825	-725

Elektrolyt	$\Delta_s(H_2)$ (mV)		$\Delta_s(N_2)$ (mV)	
0.1m $NaClO_4$	- 40	+ 10 *	-860	-800 *
0.1m $HClO_4$	-185	- 85 *	-915	-890 *

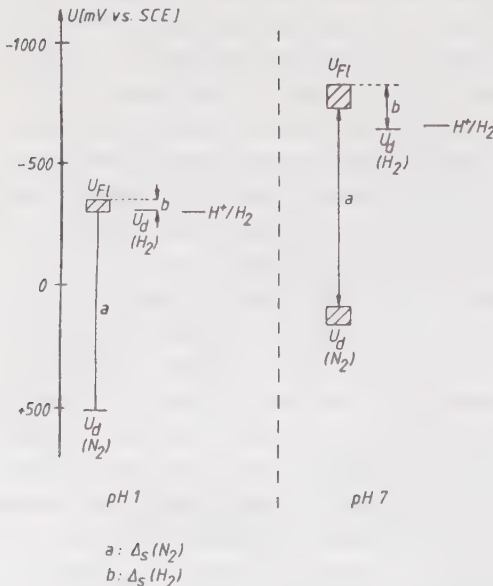


Abb. 11.4. Energieniveauschema von TiO_2 unter N_2 - und H_2 -Atmosphäre

U_d : Gleichgewichtsdunkelpotential; U_{FI} : Flachbandpotential; $\Delta_s(N_2)$ und $\Delta_s(H_2)$: Oberflächenbarriere (Schottky-Barriere) unter N_2 - und H_2 -Atmosphäre

Die Oberflächenbarriere*unter H_2 -Atmosphäre beträgt bei pH 1 noch 0,5% des unter N_2 gemessenen Wertes. Bei pH 7 hat die Energiebarriere um ca. 80% durch Anwesenheit von H_2 abgenommen.

$$\overline{\Delta_s}(H_2) = -73 \pm 83 \text{ mV}$$

$$\overline{\Delta_s}(N_2) = -866 \pm 50 \text{ mV}$$

Betrachtet man die Mittelwerte der Schottky-Barrieren, so erkennt man, daß die Oberflächenbarriere durch H_2 vollständig abgebaut wird ($\overline{\Delta_s}(H_2)$ liegt innerhalb des angegebenen Fehlerbereichs). Das Fermi-Niveau des TiO_2 wird durch H_2 um ca. -790 mV angehoben.

Nach Entfernung der H_2 -Atmosphäre fließen die injizierten Elektronen sehr langsam wieder ab. Die Reoxidation der gebildeten Ti^{3+} -Zentren dauert wesentlich länger als ihre Bildung.

12. H₂O-Photolyse bei Anwesenheit von Iodid und/oder Iod

Die bisherigen Arbeiten (7,12,86) über eine Reaktion von Halogeniden an n-TiO₂ zeigen eine Konkurrenzreaktion zwischen der photochemischen Halogenid- und der Wasseroxidation. Es findet eine Bildung von Hal₂ statt. Bei n-CdS wird photochemisch gebildetes I₃⁻ teilweise im Dunkeln bei kathodischer Polarisierung zu Iodid reduziert (48).

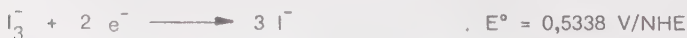
Die von Dünnwald durchgeführten Versuche in iodidhaltigen Elektrolyten zeigten unter O₂ eine Änderung des photochemischen Verhaltens von TiO₂. Diese Umkehrung der Photohalbleitereigenschaften von n- zum p-Verhalten soll im folgenden genauer untersucht werden. Dazu wurden Messungen in I⁻, I₃⁻- und I⁻/I₃⁻-Lösungen durchgeführt. Außerdem wurden mit I⁻/I₃⁻-belegte TiO₂-Elektroden untersucht. Alle Messungen wurden sowohl unter N₂- als auch unter O₂-Atmosphäre durchgeführt.

Zur Herstellung der I₃⁻-Lösung wurde eine handelsübliche Titrisollösung (0,01n I₂) verwendet. Diese Lösung weist einen Überschuß an I⁻ auf. Das molare Verhältnis I₃⁻/I⁻ beträgt ca. 1:2. Die Konzentration an Iodid wurde wie folgt bestimmt. Nach Reduktion des vorliegenden I₃⁻ durch Titration mit Thiosulfat wurde die Gesamtkonzentration an Iodid durch potentiometrische Titration mit AgNO₃ bestimmt. Aus den beiden Titrationswerten ergab sich das Verhältnis I₃⁻/I⁻. Bei den im folgenden Kapitel berechneten E°-Werten von I₃⁻/I⁻ wurde die bereits in der I₃⁻-Lösung vorliegende I⁻-Konzentration berücksichtigt. Die Konzentrationsangaben bei I₃⁻-Lösungen geben nur die Menge an I₃⁻ an. Auch bei den Konzentrationsangaben von I₃⁻/I⁻-Mischungen wird der Einfachheit halber nur die I₃⁻-Konzentration angegeben, da die in I₃⁻-Lösungen enthaltene I⁻-Konzentration im Vergleich zur zugebenen I⁻-Menge meist sehr gering ist.

12.1. Untersuchungen in wässriger I₃⁻-Lösung

12.1.1. Versuche unter N₂-Atmosphäre

Durch Zugabe von I₃⁻ (10⁻⁴ m) zu einer 0,1m NaClO₄-Lösung verschiebt sich das Dunkelpotential einer TiO₂-Elektrode sofort in Richtung positiverer Potentiale (Δ = +340 mV). Das Fermi-Niveau von TiO₂ wird also abgesenkt, was einem Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten entspricht. Es findet eine Dunkeloxidation des Halbleiters und Reduktion des Elektrolyten statt. Als Reaktion des Elektrolyten kommt nur die teilweise Reduktion von I₃⁻ zu I⁻ in Frage. Das Redoxpotential dieser Reaktion liegt bei +292 mV/SCE.



Es ist denkbar, daß der Elektronenfluß vom Fermi-Niveau des Halbleiters über adsorbierte I_3^- -Moleküle stattfindet. Eine Lochinjektion ins Valenzband des Halbleiters kommt wegen der Lage von $E^0(I_3^-/I^-)$ nicht in Frage. Bei Belichtung entsteht eine minimale Potentialänderung von -10 mV. Durch I_3^- wird also nicht nur das Dunkelpotential der TiO_2 -Elektrode verändert, sondern auch die Größe der Photospannung. Die normale negative Photospannung von TiO_2 wird nahezu vollständig aufgehoben.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0.1m $NaClO_4$	+ 90	-665	-755
+ I_3^- (10^{-4} m)	+480	+470	- 10
+ I_3^- (10^{-3} m)	+455	+455	0

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, führt eine weitere Erhöhung der I_3^- -Konzentration (10^{-3} m) zu einem durch Belichtung nicht beeinflussbarem Potentialverhalten. Die TiO_2 -Elektrode besitzt keine Photohalbleitereigenschaften mehr.

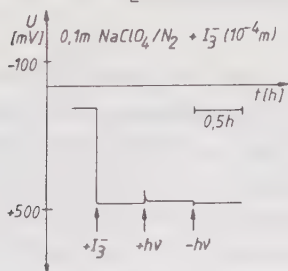


Abb. 12.1. Potentialänderung von TiO_2 durch Zugabe von I_3^- zum System " H_2O " unter Stickstoff
Elektrolyt: 0.1m $NaClO_4$ + I_3^- (10^{-4} m)

Bei Messung des Strom-Potentialverhaltens einer TiO_2 -Elektrode in 10^{-4} m I_3^- -Lösung unter N_2 ist ein relativ starker Dunkelstrom (ca. +35 μA) bei $U < +480$ mV feststellbar, der sich ab $U < -200$ mV verstärkt. Die stattfindende Dunkelreduktion am TiO_2 müßte die Reduktion von I_3^- zu I^- sein. Bei einer Messung ohne Rühren des Elektrolyten unter N_2 -Atmosphäre (ein starker N_2 -Strom wurde über die Lösung geleitet) war bei einem angelegten Potential von $U = 0$ mV ein kathodischer Dunkelstrom und eine deutliche Gasentwicklung an der Platin-Gegenelektrode feststellbar. Bei der Gasentwicklung kann es sich unter kathodischem Stromfluß nur um eine H_2O -Oxidation zu O_2 handeln. Bei Belichtung wird der kathodische Gesamtstrom geringer (+15 μA); es fließt ein partieller anodischer Photostrom von ca. -20 μA . Insgesamt überwiegt aber die Reduktion am TiO_2 . Sie wird aber bei Belichtung geringer, was für eine parallel einsetzende Photooxidation spricht.

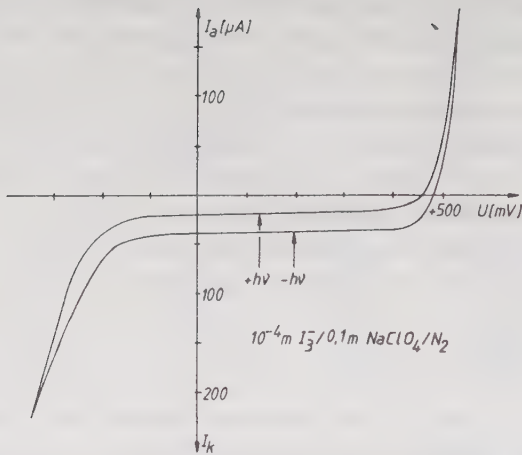
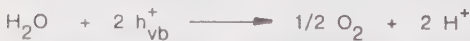
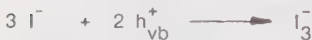


Abb. 12.2. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-4} \text{ m I}_3^- / 0,1 \text{ m NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec

Bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen Strom-Potentialkurve erkennt man starke kathodische Transienten ($+150 \mu\text{A}$) zu Belichtungsbeginn und anodische Transienten beim jeweiligen Belichtungsende. Es ist denkbar, daß bestimmte Oberflächenzustände (z.B. adsorbiertes I_3^-) zu Beginn der Belichtung als Elektrodenfallen für die photochemisch erzeugten Elektronen wirken und reduziert werden. Nach Abreaktion dieser adsorbierten Spezies erfolgt dann eine Photooxidation. Sowohl entstandenes I^- als auch H_2O können am TiO_2 photochemisch oxidiert werden.



Bei Belichtungsende fließen dann die Elektronen aus den Oberflächenzuständen in umgekehrter Richtung zum Leitungsband und führen zu einer anodischen Stromspitze. Die Oberflächenzustände werden reoxidiert.

Bei starker anodischer Polarisierung ($U \gtrsim +450 \text{ mV}$) werden die kathodischen Transienten kleiner. Da die Bandverbiegung des Halbleiters immer stärker wird, ist es möglich, daß ab diesem Potentialbereich das Fermi-Niveau bei positiveren Potentialen liegt als das Redoxpotential der Oberflächenzustände. Damit ist ein Elektronenfluß vom Halbleiter zu den Oberflächenzuständen nicht möglich.

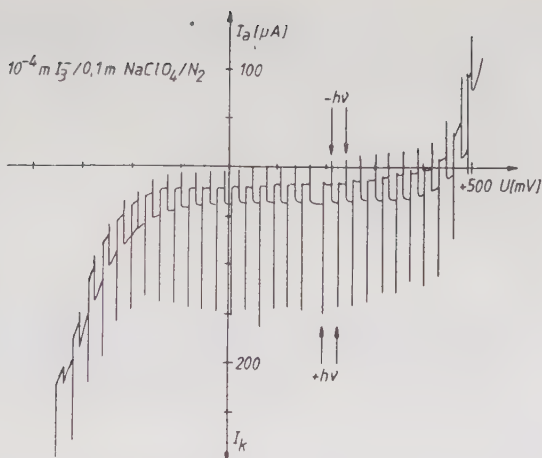


Abb. 12.3. Strom-Potentialkurve von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-4} \text{ m I}_3^- / 0.1 \text{ m NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 15 sec $+h\nu$, 15 sec $-h\nu$

12.1.2. Versuche unter O_2 -Atmosphäre

Fügt man zu einer 0.1 m NaClO_4 -Lösung unter O_2 -Atmosphäre I_3^- (10^{-4} m) hinzu, so ergibt sich ein ähnliches Bild in Bezug auf die Verschiebung des Dunkelpotentials wie bei den Messungen unter N_2 ($\Delta = +290 \text{ mV}$). Der erreichte U_d -Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie unter N_2 . Die geringere Verschiebung durch I_3^- -Zugabe ist bedingt durch die Änderung von U_d in 0.1 m NaClO_4 beim Wechsel von N_2 - zu O_2 -Atmosphäre.

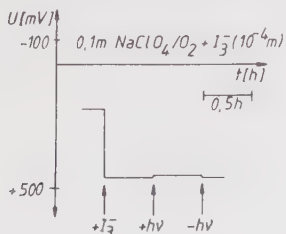


Abb. 12.4. Potentialänderung von TiO_2 durch Zugabe von I_3^- zum System " H_2O " unter Sauerstoff
Elektrolyt: $10^{-4} \text{ m I}_3^- / 0.1 \text{ m NaClO}_4$

Trotz Anwesenheit von O_2 erfolgt bei Anwesenheit von I_3^- noch eine weitere Verschiebung des Dunkelpotentials, was darauf hindeutet, daß I_3^- trotz der ebenfalls im Dunkeln stattfindenden O_2 -Reduktion am TiO_2 reduziert wird. Wie bereits unter Stickstoff ist auch hier nur eine minimale Photospannung

feststellbar. Bei Erhöhung der I_3^- -Konzentration von 10^{-4} m auf 10^{-3} m sind die Dunkelpotentiale unter N_2 und O_2 identisch. Auch unter O_2 ist bei 10^{-3} m I_3^- -Lösungen keine Photospannung meßbar.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0.1m $NaClO_4$	+170	+ 5	-165
+ I_3^- (10^{-4} m)	+460	+450	- 10
+ I_3^- (10^{-3} m)	+455	+455	0

Während die Dunkel- und Photopotentiale durch einen Wechsel von N_2 - zu O_2 -Atmosphäre kaum beeinflußt werden, macht sich O_2 bei Messung der Strom-Potentialkurven sehr deutlich bemerkbar. Zwar ist auch hier ab $U \leq +450$ mV ein kathodischer Dunkelstrom vorhanden, er ist aber geringer als unter N_2 und verstärkt sich bereits bei $U < -50$ mV. Die frühere Verstärkung des kathodischen Dunkelstroms kann auf einer parallel zur I_3^- -Reduktion einsetzenden O_2 -Reduktion beruhen. Diese Konkurrenz könnte durch eine bessere O_2 -Adsorption am TiO_2 bedingt sein.

Bei Bestrahlung verstärkt sich der kathodische Stromfluß und man erhält einen partiellen kathodischen Photostrom von +10 bis +15 μA . Bei $U > U_d$ kann man anodische Photoströme feststellen. Die Stromrichtung dreht sich also innerhalb einer I/U-Messung um. Ohne I_3^- erhält man unter O_2 -Atmosphäre anodische Photoströme. Die Photoreduktion von I_3^- , die auch unter N_2 teilweise stattfindet (kathodische Transienten) ist unter O_2 anscheinend die vorherrschende Reaktion. Es ist wahrscheinlich, daß gebildetes I^- durch O_2 oder O_2^- -Spezies zu I_3^- reoxidiert wird. Andererseits haben bei Anwesenheit von O_2 auf der TiO_2 -Oberfläche vorhandene O_2^- -Ionen auch reduzierende Eigenschaften. Es ist möglich, daß I_3^- nicht nur direkt von den Elektronen des Leitungsbandes reduziert wird, sondern daß die Elektronen aus den Elektronenfallen (O_2^-) zum I_3^- übertragen werden. Dies würde zu einer ständigen Entfernung der adsorbierten O_2^- -Spezies führen, so daß weitere Elektronen mit O_2 reagieren können, was eine Verstärkung des kathodischen Stroms bedeutet. Da unter N_2 kein partieller kathodischer Photostrom auftritt, muß O_2 an der Reaktion beteiligt sein. Insgesamt herrscht unter O_2 eine Reduktionsreaktion am TiO_2 vor, d.h. die Elektronen müssen ständig entfernt werden, und zwar in höherem Maße als die photochemisch erzeugten Defektelektronen.





Reaktion (1)(2): Reduktion am TiO_2 ; Reaktion (3)(4): Oxidation am TiO_2 ;
 Reaktion (5)-(7): Reoxidation von gebildetem I^- ; Reaktion (8): Reduktion von I_3^- über Oberflächenzustände

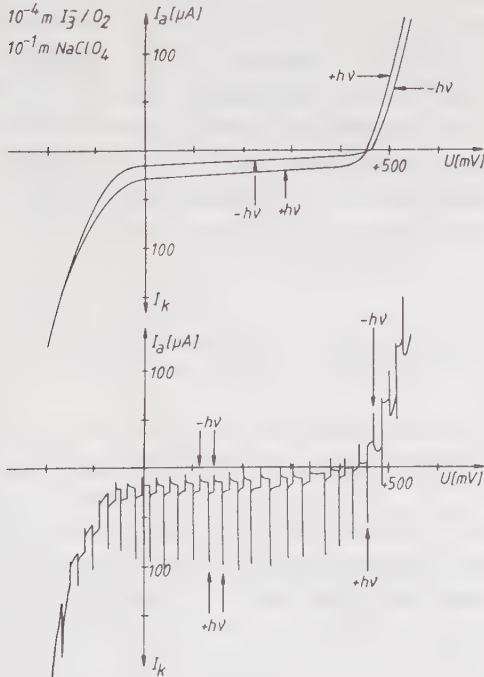
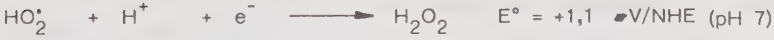


Abb. 12.5. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Sauerstoff
 Elektrolyt: $10^{-4} \text{M I}_3^- / 0,1 \text{M NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec;
 Intervallbelichtung: Frequenz 15 sec +hv, 15 sec -hv

Wie schon bei den Strom-Potentialkurven erkennt man auch bei den $(I/t)_U$ -Einzelmessungen einen Wechsel der Stromrichtung in Abhängigkeit vom angelegten Potential, sowie die Abnahme der kathodischen und Zunahme der anodischen Transienten in Richtung positiverer Potentiale.

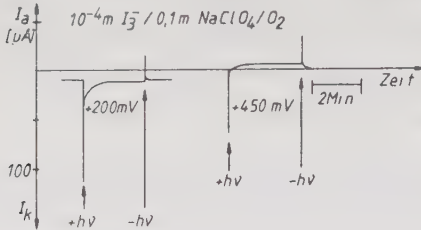


Abb. 12.6. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential
Einzelmessungen $(I/t)_U$; Elektrolyt: $10^{-4} \text{ M } \text{I}_3^- / 0.1 \text{ M } \text{NaClO}_4$

Der anodische Photostrom beginnt bei $U_{F1}(\text{I}_3^-) = +450 \text{ mV}$.

Das Auftreten der kathodischen Photoströme deutet auf eine Änderung des Abstandes μ zwischen Leitungsband und Fermi-Niveau und/oder auf eine Verschiebung der Bandkanten hin (ähnlich wie bei $\text{NO}_2^-/\text{TiO}_2$, s. Kap. 10.).

Nimmt man die gleiche Lage von E_{CS} an wie bei Messungen ohne I_3^- (Abb. 12.7., I.; $U_{F1} \approx -75 \text{ mV}$, $\mu \approx 0.1 \text{ V} \rightarrow E_{\text{CS}} \approx -175 \text{ meV}$), so erhält man einen Wert $\mu = 625 \text{ meV} = |E_{\text{CS}}| + e|U_{f1}(\text{I}_3^-)|$. Eine Polarisation mit $U < U_{F1}$ führt unter diesen Voraussetzungen zu einer Bandverbiegung, die kathodische Photoströme ermöglicht ($E_{\text{C}} < E_{\text{CS}}$). Der sich ab $U < -50 \text{ mV}$ schnell verstärkende kathodische Dunkelstrom deutet auf eine gute Überlappung von E_f mit dem Leitungsband in Oberflächennähe hin. Damit muß eine geringe zusätzliche Verschiebung des E_{CS} -Wertes ebenfalls vorhanden sein ($E_{\text{CS}} \approx -50 \text{ meV}$) (Abb. 12.6.; II.).

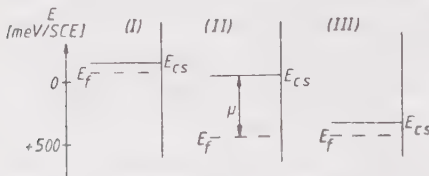


Abb. 12.7. Möglichkeiten zur Lage der Bandkanten von TiO_2 unter O_2 bei Anwesenheit von I_3^-

Der andere Fall (Abb. 12.6., III.), der von einem konstanten $\mu = 0.1 \text{ eV}$ und einer reinen Verschiebung der Bandkanten ausgeht (E_{CS} von -175 zu $+350 \text{ meV}$), kann weitgehend ausgeschlossen werden, da dann bei $U < +350 \text{ mV}$ starke kathodische Dunkelströme auftreten müßten.

Da ab $U < U_d$ schwache kathodische Dunkelströme auftreten, ist ein Elektronenfluß vom Fermi-Niveau des Halbleiters zu Oberflächenzuständen denkbar.

12.1.3. Strom-Potentialkurven bei hohen Iodkonzentrationen unter N_2 und O_2

Wie die Potentialmessungen unter N_2 - und O_2 -Atmosphäre zeigen, besitzt TiO_2 bei einer I_3^- -Konzentration von $10^{-3} m$ keine Photohalbleitereigenschaften mehr. Das Potential der Elektrode ist unabhängig von der Belichtung. Die Strom-Potentialkurven zeigen keinen Bereich, in dem I_d Null ist. Bei $U \gtrsim +455 mV$ fließen starke kathodische und anodische Dunkelströme. Eine Veränderung des Verhaltens ist durch Wechsel von N_2 - zu O_2 -Atmosphäre nicht feststellbar. Die I/U -Kurven entsprechen den mit reinen Platin-Elektroden gemessenen Kurven.

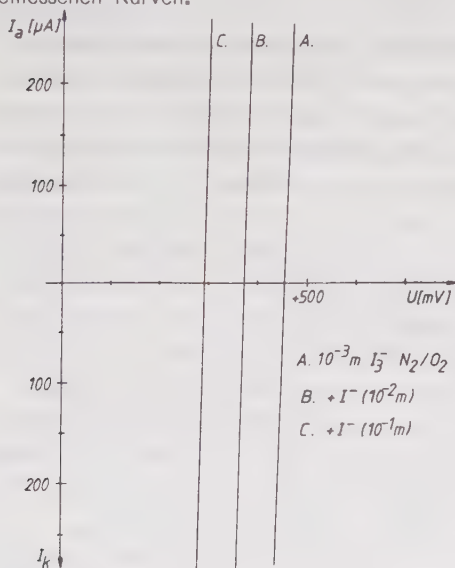


Abb. 12.8. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Stickstoff und Sauerstoff

Elektrolyt: $0,1 m NaClO_4 + I_3^- + NaI$; Vorschub: $1 mV/sec$

A.: $0,1 m NaClO_4/10^{-3} m I_3^-$; B.: $0,1 m NaClO_4/10^{-3} m I_3^-/10^{-2} m NaI$;

C.: $0,1 m NaClO_4/10^{-3} m I_3^-/10^{-1} m NaI$

TiO_2 zeigt also bei höheren Iodkonzentrationen, ($I_3^- \gtrsim 10^{-3} m$), metallisches Verhalten. Es existieren keine Oberflächenbarrieren, die den Elektronenfluß zum oder vom Halbleiter behindern könnten.

Da in Iodidlösungen höherer Konzentrationen (s. Kap. 12.2.) ein photochemischer Effekt zu beobachten ist, wurden der $10^{-3} m I_3^-$ -Lösung unterschiedliche Mengen NaI zugesetzt, um festzustellen, inwieweit I^- das elektrochemische Verhalten beeinflusst. Ein photochemischen Effekt kann auch bei einem I_3^-/I^- -Verhältnis von $1 : 100$ ($10^{-3} m/10^{-1} m$) nicht beobachtet werden. Durch Zugabe von Iodid verschiebt sich das Gleichgewichtspotential der Elektrode zu negativeren Werten. Da sich das Redoxpotential des Elektrolyten bei Erhöhung

Konzentration der reduzierten Form zu negativeren Potentialen verschiebt, wird dadurch auch der U_d -Wert des Halbleiters beeinflusst. Die gemessenen Potentiale bei I_3^-/I^- -Mischungen stimmen sehr gut mit den berechneten Redoxpotentialen bei entsprechenden Konzentrationen überein.

Elektrolyt	U_d (mV)	E_{redox} (mV)
$10^{-3} \text{ m } I_3^-$	+455	+442
+ NaI (10^{-2} m)	+375	+373
+ NaI (10^{-1} m)	+290	+291

Das auftretende metallische Verhalten kann mit einer hohen Konzentration an Oberflächenzuständen erklärt werden. Wenn der Elektronenfluß zwischen Halbleiter und Oberflächenzuständen größer ist, als der Austausch zwischen Oberflächenzuständen und Ionen in der Lösung, verhält sich ein Halbleiter wie ein Metall. Die Spannung zwischen Halbleiter und Lösung wird nur noch von der Helmholtzschicht bestimmt. Die bei Halbleitern entscheidende Raumladungszone ist abgebaut, an der Oberfläche ist eine Flächenladung entstanden. Die durch Licht zusätzlich erzeugten e^-/h^+ -Paare sind nicht mehr entscheidend, da der Strom nur noch durch den langsamer stattfindenden Elektronenaustausch zwischen Oberflächenzuständen und Elektrolyt bestimmt wird. Die Voraussetzung für metallisches Verhalten - die Möglichkeit, daß e^- durch eine dünne Randschicht durchtunneln können und das Vorhandensein einer hohen Konzentration an Energiezuständen auf der Festkörperseite im Bereich von E_f - scheint also bei TiO_2 -Elektroden in iodhaltigen Elektrolyten gegeben zu sein ($[I_3^-] \geq 10^{-3} \text{ m}$). Das Fermi-Niveau von TiO_2 wird durch die hohe Konzentration an Energiezuständen (I_3^-/I^-) in der Bandlücke festgehalten. Die Möglichkeit, daß TiO_2 bei hohen Iodkonzentrationen Isolatoreigenschaften besitzt, kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Reaktionen würden dann an der Platinunterlage stattfinden.

12.2. Untersuchungen in wässriger I^- -Lösung

12.2.1. Versuche unter N_2 -Atmosphäre

Langzeitbestrahlungen einer TiO_2 -Elektrode in I^- -haltigen Lösungen (pH 7) bei offenem Stromkreis, führen zu keiner, mit Stärke nachweisbaren Iodbildung. Die Bestrahlungszeiten betrugen 1 bis 24 Stunden. Iodid wird also nicht wie erwartet durch die Defektelektroden des Halbleiters oxidiert, obwohl das Redoxpotential $E^\circ(I_3^-/I^-) = +534 \text{ mV/NHE}$ bei negativeren Potentialen liegt als $E^\circ(OH^-/OH^*) = +2,0 \text{ V/NHE}$. Wahrscheinlich ist die Überlappung der Ener-

giezustände bei I_3^-/I^- schlechter, so daß bevorzugt die OH-Gruppen der Oberfläche oxidiert werden. Es ist aber auch möglich, daß I^- intermediär am TiO_2 oxidiert und von den Elektronen sofort wieder reduziert wird (Rekombinationszentrum; s. Kap. 12.1.1.).

Bestrahlt man dagegen alkalische Iodidlösungen (0.1m NaI/0.1m NaOH), so ist nach Bestrahlungszeiten von 6 Stunden eine deutliche Gelbfärbung der Lösung vorhanden, die sich beim Ansäuern mit H_2SO_4 noch verstärkt. Die Iod-Stärke-Reaktion ist eindeutig positiv. Wahrscheinlich wird im alkalischen Milieu I^- zu IO_3^- oxidiert, das am TiO_2 nicht wieder reduziert wird (IO_3^- reagiert schlechter mit den Elektronen als I_3^-).

Bei Zugabe von NaI zu einer 0.1m $NaClO_4$ -Lösung verschiebt sich das Dunkelpotential der TiO_2 -Elektrode kurzzeitig in Richtung negativerer Potentiale, bevor sich der neue U_d -Wert einstellt. Dieser Potentialschub spricht für eine an der TiO_2 -Oberfläche stattfindende Iodoxidation. Je höher die I_3^- -Konzentration, desto positiver ist U_d und desto geringer die negative Photospannung ΔU .

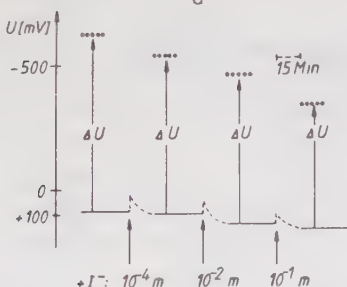


Abb. 12.9. Potentialänderung ΔU von TiO_2 durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0.1m $NaClO_4$ + NaI (10^{-4} m, 10^{-2} m, 10^{-1} m); —: Dunkelpotential; ----: Photopotential

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0.1m $NaClO_4$	+ 90	-665	-755
+ NaI (10^{-4} m)	+100	-540	-640
+ NaI (10^{-2} m)	+140	-460	-600
+ NaI (10^{-1} m)	+160	-340	-500

Die Lösungen wurden solange bei offenem Stromkreis bestrahlt, bis sich ein annähernd konstanter Wert von U_{ph} eingestellt hatte (ca. 5 Minuten). Danach wurden I/U-Messungen durchgeführt. Die reinen Potentialmessungen unter N_2 waren relativ schlecht reproduzierbar. Es ist jedoch eindeutig, daß bei kurzen Bestrahlungszeiten (ca. 1 Stunde) negative Potentialdifferenzen auftreten. Bestrahlt man die Lösungen länger, wechselt die Richtung der Photospannungen ΔU von negativ zu positiv, ohne daß eine Iodbildung festgestellt werden

kann. Da das System I^-/TiO_2 sehr empfindlich auf O_2 reagiert, könnte der bei langen Bestrahlungszeiten in erhöhtem Maße gebildete Sauerstoff für den Wechsel verantwortlich sein. Die meisten I/U-Kurven wurden deshalb direkt nach Zugabe von NaI und Einstellung des neuen U_d -Wertes mit Intervallbelichtung aufgenommen. Man erhält dann in einem Durchgang möglichst viele Informationen und das System wird nicht durch zu lange vorherige Bestrahlungszeiten verändert.

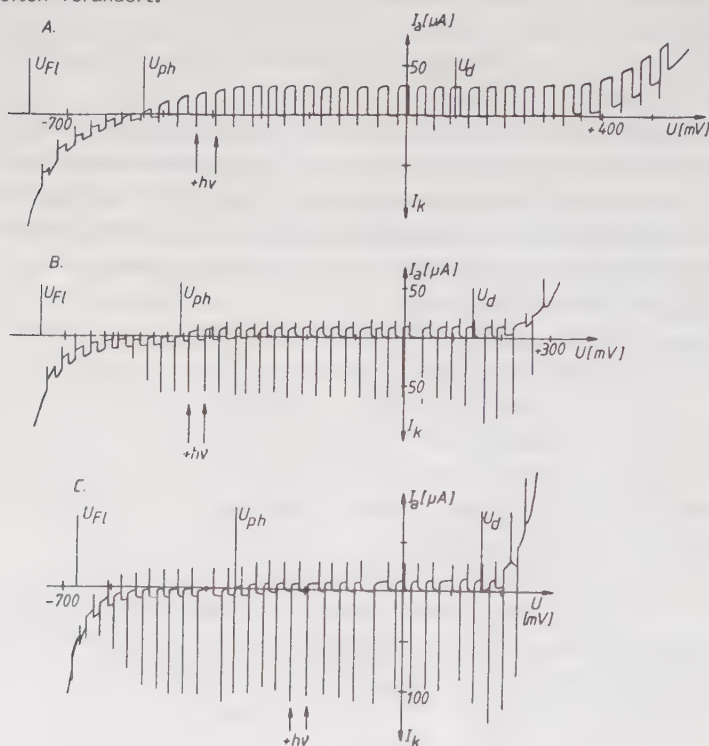


Abb. 12.10. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m $NaClO_4$ + NaI; A.: 10^{-4} m NaI; B.: 10^{-2} m NaI; C.: 10^{-1} m NaI
Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 15 sec +hv, 15 sec -hv

Bei den aufgenommenen Strom-Potentialkurven ergibt sich folgendes Bild:
Der anodische Photostrom sinkt durch Zugabe von NaI ab. Er beträgt in 10^{-4} m I^- -Lösung 60% und in 10^{-2} m und 10^{-1} m NaI-Lösung 20% des in 0,1m $NaClO_4$ unter N_2 gemessenen Wertes.

Die Tendenz zur Ausbildung kathodischer Transienten zu Belichtungsbeginn (Tr. +hv) und anodischer Transienten bei Belichtungsende (Tr. -hv) steigt mit höherer Iodidkonzentration. Der Beginn des partiellen anodischen Photostroms (U_{FI}) verschiebt sich bei Erhöhung der Iodidkonzentration zu positiveren Werten.

Elektrolyt	I^- (mol/l)	Tr. $+h\nu$ (μA)	Tr. $-h\nu$ (μA)	I_{ges} (μA)	U_{FI} (mV)
0,1m $NaClO_4$	-	-	-	-50	-825
+ NaI	10^{-4}	+ 10	-	-30	-775
	10^{-2}	+50 bis +75	-25	-10	-750
	10^{-1}	+100 bis +125	-60	-12	-675

Eine $(I/t)_U$ -Einzelmessung bei $U = U_d = +140$ mV in 10^{-2} m I^- -Lösung zeigt den gleichen Stromverlauf wie bei der mit Intervallbelichtung aufgenommenen Strom-Potentialkurve. Bei einer Belichtungszeit von 1,5 Stunden kann weder an der TiO_2 -Arbeitselektrode noch an der Platin-Gegenelektrode eine I_2 -Entwicklung festgestellt werden.

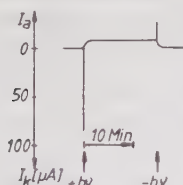
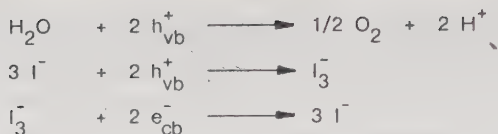


Abb. 12.11. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential
Einzelwert $(I/t)_U$ mit $U = U_d = +140$ mV; Elektrolyt: 10^{-2} m NaI/0,1m $NaClO_4$

Vor der Messung wurde im Dunkeln 1 Stunde N_2 durch die frisch zubereitete Lösung geleitet. Während der Strommessung wurde ein N_2 -Strom über die Lösung geleitet und es wurde nicht gerührt.

Der kathodische Strom zu Beginn jeder Belichtung beruht wahrscheinlich auf einer Reduktion von Iod zu Iodid. Es ist möglich, daß ein geringer Teil des Iodids bereits im Dunkeln am TiO_2 oxidiert wird (U_d -Verschiebung bei Zugabe), oder daß das zugegebene Salz (NaI) bereits Spuren von Iod enthält. Die Dunkeloxidation könnte auch durch geringe Mengen an noch vorhandenem, am TiO_2 adsorbierten O_2 zustande kommen. Die so gebildeten Oberflächenzustände (I_3^-) besitzen Elektronenakzeptorcharakter und können als Fallen für die photochemisch erzeugten Elektronen wirken. Nach Abreaktion der Oberflächenzustände wird der anodische Photostrom durch die H_2O -Oxidation bestimmt.

Die starke Absenkung des anodischen Photostroms läßt den Schluß zu, daß ein großer Teil der gebildeten Elektronen nicht zur Gegenelektrode abfließen, sondern weiterhin in Oberflächenzuständen gespeichert werden. Es ist denkbar, daß als Konkurrenzreaktion zur H_2O -Oxidation eine I^- -Photooxidation stattfindet, wobei das gebildete Iod wieder als Elektronenfalle wirkt. Das würde eine Art "Kurzschlußreaktion" bedeuten, die den Elektronenfluß zur Gegenelektrode vermindert. Das photochemisch gebildete Iod ist dann lediglich ein Zwischenprodukt und kann sich nicht in der Lösung anreichern. Es entsteht ein Rekombinationszentrum.



Die zur Gegenelektrode abfließenden Elektronen reduzieren dort die Protonen. Eine von Dünnwald angenommene Reduktion von gebildetem Iod am Platin kann weitgehend ausgeschlossen werden, da bei den Versuchen keine Iodbildung nachweisbar ist.

12.2.2. Versuche unter O_2 -Atmosphäre

Eine Zugabe von NaI zu einer 0,1m NaClO_4 -Lösung unter O_2 -Atmosphäre bewirkt eine Verschiebung des Dunkelpotentials um +130 mV (10^{-2} m NaI) und +50 mV (10^{-1} m NaI). Wie auch durch I_3^- wird auch durch I^- das Fermi-Niveau E_f des Halbleiters weiter abgesenkt, was eine Elektronenabgabe an den Elektrolyten bedeutet. Da I^- nicht als Elektronenakzeptor fungieren kann, muß man annehmen, daß ein Teil des Iodids sofort durch O_2 oder O_2^- -Ionen auf der TiO_2 -Oberfläche zu Iod oxidiert wird, um dann wiederum als Elektronenakzeptor zu wirken. Die höhere Iodidkonzentration führt zu einer geringeren positiven Verschiebung von U_d . Wahrscheinlich ist die Lage von U_d vom Konzentrationsverhältnis zwischen Iod und Iodid abhängig.

Da die Konzentration an Iodid wesentlich höher ist als die des gebildeten Iods, kann man $(\text{I}^-) = \text{const.}$ annehmen. Damit ergibt sich über die gemessenen U_d -Werte ($U_d = E_{\text{redox}}(\text{Elektrolyt})$) eine Möglichkeit, die Menge an entstandenem Iod ($(\text{I}_3^-) *$) abzuschätzen.

$$U_d = 292 + 59/2 \log (\text{I}_3^-) / (\text{I}^-)^3 \quad (\text{mV/SCE})$$

Eine Bestrahlung der TiO_2 -Elektrode führt zur Ausbildung einer positiven Photospannung von +40 mV bei beiden Iodidkonzentrationen.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)	$\text{I}_3^- *$ (mol/l)
0,1m NaClO_4	+170	+ 5	-165	-
+ NaI (10^{-2} m)	+300	+340	+ 40	$1,9 \cdot 10^{-6}$
+ NaI (10^{-1} m)	+220	+260	+ 40	$3,6 \cdot 10^{-6}$

Bei Versuchen unter Luft in 0,1m I^- -Lösung zeigt sich bei der ersten Belichtung eine Potentialdifferenz von +90 mV, die allerdings innerhalb von 30 Minuten auf +40 mV absinkt. Weitere Bestrahlungen liefern direkt eine Photospannung von +40 mV. Bereits nach kurzer Bestrahlungszeit (ca. 20 Minuten) ist unter O_2 -Atmosphäre oder unter Luft bei offenem Stromkreis die Lösung

deutlich gelb gefärbt und man kann Iod mit Stärke nachweisen. Ohne Bestrahlung findet unter O_2 in I^- -haltigen TiO_2 -Suspensionen keine I_3^- -Bildung statt.

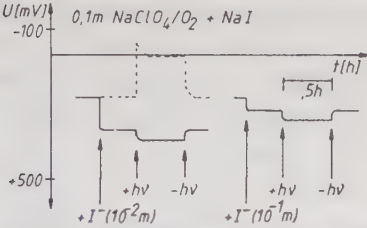


Abb. 12.12. Potentialänderung von TiO_2 durch Zugabe von Iodid zum System " H_2O " unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0.1m $NaClO_4$ + NaI (10^{-2} m, 10^{-1} m)

Eine Langzeitbestrahlung zeigt, daß nach etwa 20 Stunden fast keine Potentialdifferenz durch Belichtung ausbildbar ist ($\Delta U = +5 - 0$ mV).

Die positive Photospannung unter O_2 -Atmosphäre bei Anwesenheit von Iodid bedeutet eine Photoreduktionsreaktion am TiO_2 . Dies wird auch durch die Strom-Potentialmessungen bestätigt, bei denen ein kathodischer Photostrom von $+250 \mu A$ ($+100 \mu A$ bei $U = U_D$) auftritt. Allerdings fließt bereits im Dunkeln ab $U < U_D$ ein kathodischer Strom. Der meßbare Potentialbereich, d.h. der Bereich in dem der Dunkelstrom unabhängig vom angelegten Potential ist, verkleinert sich bei Erhöhung der Iodidkonzentration. Legt man eine Spannung $U = U_D$ an und mißt den Photostrom gegen die Zeit, so stellt man in 0.01m I^- -Lösung nach einem anfänglichen Wert von $+140 \mu A$ einen Gleichgewichtsphotostrom von $+105 \mu A$ fest. Bei Belichtung der TiO_2 -Elektrode setzt sofort eine starke Iodentwicklung an der Platingegenelektrode ein. Vor der Messung wurde Sauerstoff durch die Lösung und während der Messung über die Lösung geleitet. Während der Bestrahlung wurde nicht gerührt.

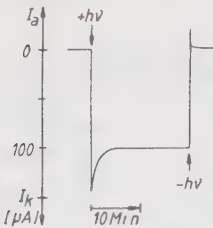


Abb. 12.13. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential
Einzelwert $(I/t)_D$ mit $U = U_D = +300$ mV; Elektrolyt: 10^{-2} m NaI/o.1m $NaClO_4$

Der auftretende kathodische Photostrom ist sehr hoch und deutet darauf hin, daß das System I^-/I_3^- eine Veränderung der Bandverbiegung von TiO_2 bewirkt. Der Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten findet bei Belichtung über einen weiten Potentialbereich ungehindert statt. Iodid wird am Platin

oxidiert, die Elektronen fließen zum belichteten Halbleiter und wirken dort reduzierend.

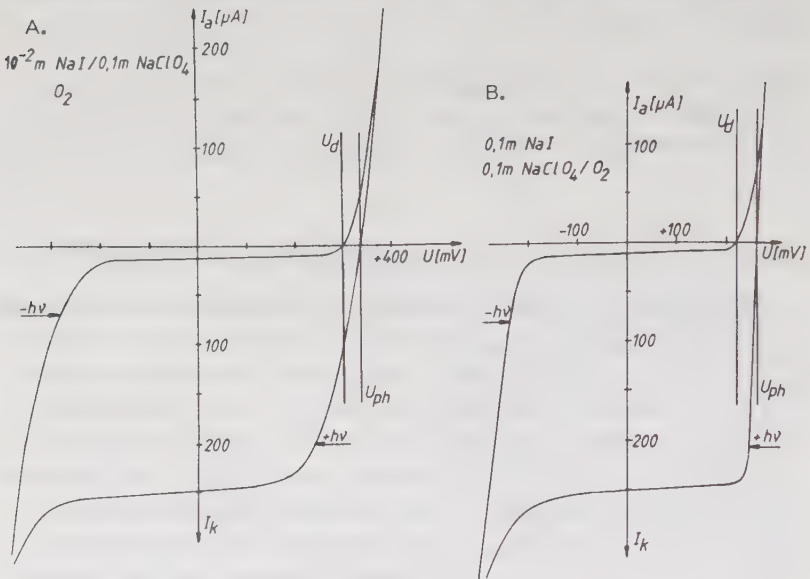


Abb. 12.14. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: A.: $10^{-2} \text{ m NaI} / 0,1 \text{ m NaClO}_4$; B.: $10^{-1} \text{ m NaI} / 0,1 \text{ m NaClO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec

Sauerstoff muß in diesem System eine entscheidende Rolle spielen, da unter N_2 keine kathodischen Photoströme auftreten. Es ist denkbar, daß anreduzierte O_2 -Spezies (O_2^- , HO_2^- o.ä.) auf der TiO_2 -Elektrode entweder durch I^- schnell weiterreduziert oder durch I_3^- reoxidiert werden. Sauerstoff würde dann (bei Reaktion mit I_3^-) als reiner Elektronenüberträger wirken.

12.3. Untersuchungen in wässrigen I^-/I_3^- -Lösungen unter Sauerstoff

Da bei Messungen in I_3^- -haltigen Lösungen ($(\text{I}_3^-) = 10^{-3} \text{ m}$) ein metallisches Verhalten der TiO_2 -Elektrode vorliegt, soll untersucht werden, ob dieser Effekt auch bei Langzeitbestrahlungen von I^- -Lösungen unter O_2 auftritt, da dort eine Iodentwicklung stattfindet. Als Vergleichsmessung werden einer Iodidlösung unterschiedliche Mengen Iod zugesetzt.

Strom-Potentialmessung in wässriger I^- -Lösung unter O_2 in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

Bei der Bestrahlung einer 10^{-2} m NaI -Lösung (in $0,1 \text{ m NaClO}_4$) ergibt sich eine Abnahme des kathodischen Photostroms mit der Bestrahlungszeit. Die Lösung ist bereits nach 0,5 h deutlich gelb gefärbt. Nach Bestrahlungsende

lag die I_3^- -Konzentration zwischen 10^{-4} und 10^{-5} m (Farbvergleich mit eingestellten Iodlösungen). Die nach 3 h aufgenommene Dunkelkurve zeigt eine Erhöhung des kathodischen Dunkelstroms. Als Vergleichspunkt für die Ströme wird die Stromstärke bei $U = 0$ mV genommen. Das Dunkelpotential der Lösung ist nach dreistündiger Bestrahlung zu etwas positiveren Werten verschoben, bedingt durch die stattgefundene Iodentwicklung.

t_{hv} (h)	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	I_d (μA)	I_{ph} (μA)
0	+300	-	+15	-
0,5	-	+335	-	+250
0,75	-	+335	-	+240
1,5	-	+335	-	+225
2,0	-	+335	-	+200
3,0	+325	-	+30	-

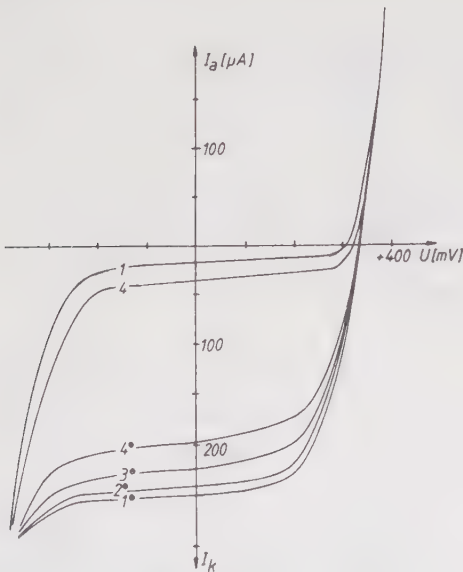


Abb. 12.15. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

Elektrolyt: 10^{-2} m NaI/ 10^{-1} m $NaClO_4$; Vorschub: 1 mV/sec

1 : Dunkelkurve vor Bestrahlungen; 4 : Dunkelkurve nach Bestrahlungen; 1 : erste Photokurve;

2 : Photokurve nach 3/4 h hv; 3 : Photokurve nach 1,5 h hv; 4 : Photokurve nach 2 h und 3 h hv

Eine Strommessung $(I/t)_U$ nach 3 h Bestrahlung bei $U = U_d = +325$ mV zeigt einen kathodischen Photostrom von $+85 \mu A$. Da trotz der deutlichen Gelbfärbung der Lösung keine starken Veränderungen des I/U-Verhaltens auftraten, wurde einmal dem Elektrolyten Iod in steigender Konzentration zugesetzt und

zum anderen frisch zubereitete I^-/I_3^- -Gemische als Elektrolyten verwendet. Dabei ergibt sich bei beiden Verfahren das gleiche Bild.

Strom-Potentialmessungen in wässrigen I^-/I_3^- -Lösungen unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse

Bei gleichbleibender Iodidkonzentration ($10^{-2}m$) und steigender Iodkonzentration wird der Dunkelstrom stark erhöht, die Dunkelpotentiale verschieben sich in positiver Richtung, der Photostromverlauf bleibt bis zu einem Mischungsverhältnis von $10^{-2}m I^-/10^{-4}m I_3^-$ nahezu erhalten und bei einer Iodkonzentration von $10^{-3}m$ verhält sich die Elektrode metallisch.

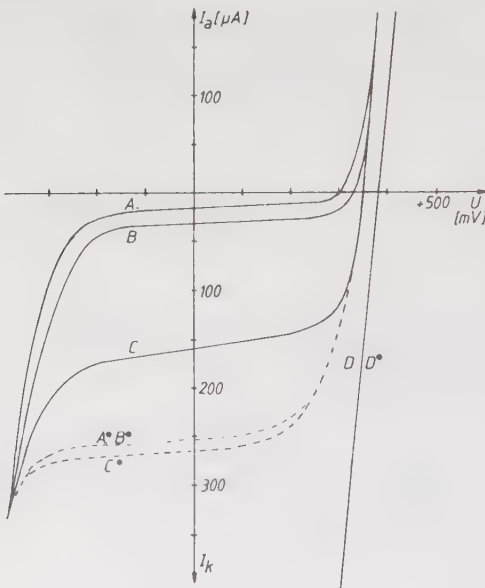


Abb. 12.16. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen von Iodid/Iod; A, B, C, D : Dunkelkurven; A^*, B^*, C^*, D^* : Photokurven
Elektrolyt: I^-/I_3^- : A : $10^{-2}m/0$; B : $10^{-2}/10^{-5}m$; C : $10^{-2}/10^{-4}m$; D : $10^{-2}/10^{-3}m$; Vorschub: 1 mV/sec

I^-/I_3^- (mol/l)	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	I_d (μA)	I_{ph} (μA)	E^*_{redox} (mV)
$10^{-2}/0$	+300	+350	+ 15	+255	+292
$10^{-2}/10^{-5}$	+325	+350	+ 30	+255	+321
$10^{-2}/10^{-4}$	+350	+350	+160	+265	+350
$10^{-2}/10^{-3}$	+380	+380	-	-	+373

Die gemessenen U_d -Werte stimmen sehr gut mit den, bei entsprechendem I^-/I_3^- -Verhältnis, berechneten E_{redox}^* überein (Annahme: 10^{-2} m NaI-Lösung enthält 10^{-6} m $I_3^- \rightarrow E_{\text{redox}}^*$ (0,01 m NaI)).

Das Ansteigen des kathodischen Dunkelstroms bedeutet eine verstärkte Dunkelreduktion von I_3^- am TiO_2 und Dunkeloxidation am Platin. Damit werden die partiellen Photoströme geringer.

Vergleicht man die Strom-Potentialkurven in den auf unterschiedliche Weise dargestellten I^-/I_3^- -Mischungen, so stellt man in beiden Fällen eine Zunahme des kathodischen Dunkelstroms mit steigender Iodkonzentration fest.

Nach 24 h Bestrahlung bei offenem Stromkreis erhält man in 10^{-2} m NaI-Lösung eine Dunkelkurve, die ungefähr der Kurve C. in Abb. 12.16. (10^{-2} m $I^-/10^{-4}$ m I_3^-) entspricht. Eine weitere Bestrahlung führt zu keiner Veränderung. Das bedeutet, daß man nur ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis I^-/I_3^- erreicht.

$t_{h\nu}$ (h)	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	I_d (μA)	I_{ph} (μA)
0	+300	+335	+ 15	+250
24	+350	+350	+120	+230
48	+350	+350	+120	+230

Eine titrimetrische Iodbestimmung ergibt eine Konzentration von $9,3 \cdot 10^{-5}$ m. Die daraus berechnete Iodidkonzentration liegt bei $9,8 \cdot 10^{-3}$ m und das berechnete E_{redox}^* bei +350 mV/SCE. Es stellt sich also ein molares Konzentrationsverhältnis I^-/I_3^- von ca. 100 : 1 ein, ausgehend von einer 10^{-2} m NaI-Lösung.

12.4. Untersuchungen an $TiO_2/(I^-/I_3^-)_{\text{ads}}$ —

Wie sich aus Adsorptionsversuchen von I^- , I_2 und I_3^- an TiO_2 ergibt, werden I^- und I_2 kaum an TiO_2 adsorbiert (3-10 $\mu\text{mol/g}$). Die Umsetzung mit I_3^- haltigen Lösungen führt zu einer maximalen Adsorption von ca. 30 $\mu\text{mol/g}$ (s. Kap. 15.4.)

Um festzustellen, inwieweit eine Belegung mit I^-/I_3^- das photochemische Verhalten von TiO_2 beeinflusst, wurden die mit TiO_2 belegten Platinelektroden 24 Stunden unter Lichtausschluß, N_2 -Atmosphäre und Rühren in einer I^-/I_3^- -Mischung ($10^{-2}/10^{-3}$ m) belassen. Danach wurden die Elektroden mit destilliertem Wasser abgespült, um nicht adsorbierte Ionen zu entfernen und in 0,1 m $NaClO_4$ unter N_2 - und O_2 -Atmosphäre vermessen.

Die Elektroden müßten nach dieser Behandlung mit ca. 30 nmol I_3^- und maximal 12 nmol I^- belegt sein (TiO_2 auf Elektrode: 2,5 mg; Adsorption I^- aus 10^{-2} m Lösung: $\sim 5 \mu\text{mol/g}$; Adsorption I_3^- aus 10^{-3} m Lösung: 12 $\mu\text{mol/g}$).

12.4.1. Potentialmessungen

Elektrode		U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
TiO_2	N_2	+ 90	-665	-755
$TiO_2/(I^-/I_3^-)_{ads}$	N_2	+240	-50*/+420	-290*/+180
TiO_2	O_2	+170	+ 5	-165
$TiO_2/(I^-/I_3^-)_{ads}$	O_2	+280	+475	+195

Elektrolyt: 0,1m $NaClO_4$; *: Photopotential zu Beginn der Belichtung

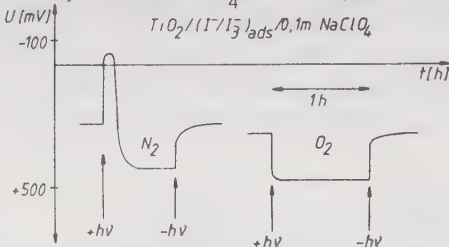


Abb. 12.17. Potentialänderung von $TiO_2/(I^-/I_3^-)_{ads}$ durch UV-Bestrahlung unter Stickstoff und Sauerstoff
Elektrolyt: 0,1m $NaClO_4$

Das Dunkelpotential von TiO_2 verschiebt sich durch Belegung mit I^-/I_3^- in positiver Richtung ($\Delta U_d(N_2)$: +150 mV; $\Delta U_d(O_2)$: +110 mV), wie es auch bei unbelegtem TiO_2 in I^-/I_3^- -Lösungen auftritt. Eine Belichtung führt unter N_2 -Atmosphäre zur kurzfristigen Ausbildung einer negativen Photospannung bevor sich eine positive Photospannung aufbaut.

Es ist denkbar, daß die bei der Messung unter N_2 -Atmosphäre auftretende anfängliche negative Photospannung durch die H_2O -Oxidation bedingt ist, bevor die Reduktion von I_3^- einsetzt. Möglicherweise führt die durch die geringe Oberflächenbelegung kaum behinderte H_2O -Oxidation zur Erhöhung der O_2 -Konzentration auf der Oberfläche. Gebildeter Sauerstoff kann vorhandenes I^- oxidieren und das vorhandene und nachgebildete Iod wirkt dann als Elektronenfalle und führt zur positiven Photospannung. Es ist denkbar, daß zu Beginn die I_3^- -Konzentration zu gering ist, um eine positive Photospannung zu erzeugen. Erst durch den gebildeten Sauerstoff (H_2O -Oxidation) kann vorhandenes I^- oxidiert werden, so daß die I_3^- -Konzentration erhöht wird. Auch in I^- -haltigen Lösungen wurde unter N_2 bei langen Bestrahlungszeiten ein Wechsel der Photospannungsrichtung festgestellt. Dort könnte eine Konkurrenz von OH^- und I^- um die photochemisch erzeugten Defektelektronen vorhanden sein, so daß die O_2 -Entwicklung langsamer ist. Da das System " $TiO_2/I^-/I_3^-$ " sehr empfindlich auf O_2 reagiert, ist es aber auch möglich, daß beim Abspülen und Einbringen der Elektroden in die Zelle Sauerstoff in die Lösung gelangt ist, obwohl versucht wurde, unter ständiger N_2 -Spülung zu arbeiten.

Die positive Potentialänderung bei Belichtung unter O_2 -Atmosphäre tritt auch bei Messungen in I^-/I_3^- -Lösungen auf, allerdings ist sie dort geringer.

12.4.2. Strom-Potentialmessungen unter Stickstoff

Die Strom-Potentialkurven von belegtem TiO_2 unterscheiden sich deutlich von den Messungen, die mit unbelegtem TiO_2 in 0.1m $NaClO_4$ unter N_2 durchgeführt wurden (s. Kap. 3.1.). Bereits bei -100 mV beginnt ein starker kathodischer Dunkelstrom und die erste Photokurve zeigt nur einen geringen anodischen Photostrom. Bei kurzzeitigen Unterbrechungen sind anodische Transienten vorhanden und bei erneuter Bestrahlung treten starke kathodische Transienten auf. Dies deutet auf eine einsetzende Photoreduktion am TiO_2 hin. Es dürfte sich um eine Reduktion des adsorbierten I_3^- handeln. Entstehendes I^- wird wahrscheinlich von gebildetem O_2 (H_2O -Oxidation) reoxidiert, so daß eine zwar geringe, aber konstante I_3^- -Konzentration vorliegt, die für die kathodische Reaktion verantwortlich ist. Auch bei Messungen in I_3^- -Lösungen treten kathodische Transienten auf und der meßbare Potentialbereich (geringe oder keine Dunkelströme) ist annähernd derselbe. Allerdings fließt in I_3^- -Lösungen ein kathodischer Dunkelstrom, der bei belegten Elektroden nicht auftritt.

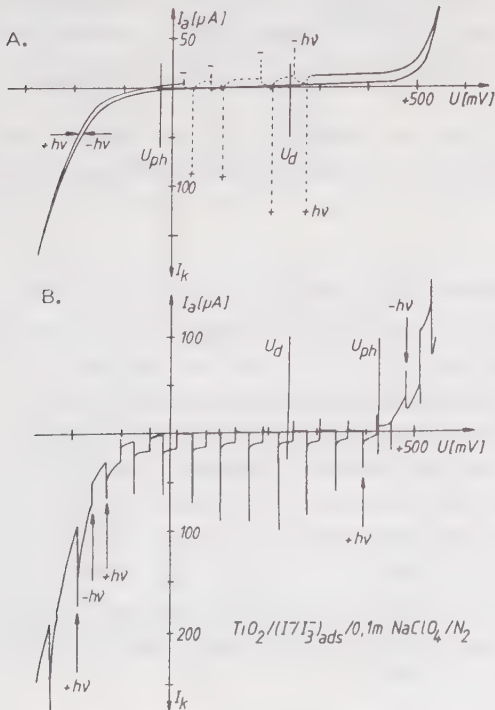


Abb. 12.18. Strom-Potentialkurven von mit I^-/I_3^- -belegtem TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0.1m $NaClO_4$; Vorschub: 1 mV/sec

A.: erste Messung der Dunkel- und Photokurve; B.: Messung nach 0,5 h Bestrahlung; Intervall-

Nach 30 Minuten Bestrahlung hat sich die Stromrichtung umgedreht und es fließt ein kathodischer Photostrom, verbunden mit starken kathodischen Transienten zu Belichtungsbeginn. Vergleicht man die I/U-Kurven mit den Messungen in I_3^- -Lösungen, so stellt man eine Übereinstimmung mit der unter N_2 ermittelten Photokurve fest. Auch die Photokurven unter O_2 liefern annähernd gleiche Photostromwerte. Die Dunkelkurve stimmt allerdings weder mit den Dunkelkurven in I_3^- -Lösung unter O_2 oder N_2 überein, da in beiden Fällen kathodische Dunkelströme auftreten, die wahrscheinlich durch I_3^- -Reduktion bedingt sind. Bei Betrachtung der partiellen Photoströme (I_p) stellt man fest, daß sie mit den unter O_2 -Atmosphäre ermittelten Strömen (in I_3^- -Lösung) übereinstimmt. Als Vergleichspunkt werden die Ströme bei $U = 0$ mV aus den I/U-Kurven genommen.

Elektrolyt	Elektrode	I_d (μA)	I_{ph} (μA)	I_p (μA)
0.1m $NaClO_4/N_2$	$TiO_2 / (I^-/I_3^-)_{ads}$	0	+17	+17
10^{-4} m I_3^-/N_2	TiO_2	+40	+20	-20
10^{-4} m I_3^-/O_2	TiO_2	+15	+30	+20

Die Übereinstimmung der partiellen Ströme bei Verwendung von belegtem TiO_2 unter N_2 und unbelegtem TiO_2 in 10^{-4} m I_3^- -Lösung unter O_2 verstärkt die Annahme, daß sich während der ersten Bestrahlung genügend O_2 auf der TiO_2 -Oberfläche gebildet hatte.

Bei $U > U_d$ wechselt die Richtung der Photoströme von kathodisch zu anodisch, was auf die bei diesen Potentialen nicht mehr mögliche Reduktion von I_3^- zurückzuführen sein dürfte.

12.4.3. Strom-Potentialmessungen unter Sauerstoff

Unter O_2 zeigt sich bei Verwendung einer mit I^-/I_3^- -belegten TiO_2 -Elektrode in 0.1m $NaClO_4$ nahezu die gleiche Dunkelkurve wie bei Verwendung von unbelegtem TiO_2 (s. Kap. 3.2.). Der bei $U < +100$ mV einsetzende kathodische Photostrom dürfte auf die Reduktion von Sauerstoff zurückzuführen sein.

Bei Belichtung tritt trotz der sehr geringen Oberflächenbelegung ein starker kathodischer Photostrom auf (+50 μA). Sowohl in I_3^- - als auch in I^- - und I^-/I_3^- -Lösungen sind unter O_2 kathodische Photoströme vorhanden. Die bei Verwendung der belegten Elektrode auftretenden Photoströme liegen Größenordnungsmäßig zwischen den in I_3^- - und I^- -Lösungen gemessenen Strömen. Als Vergleichspunkt für die Stromwerte wird das Dunkelpotential der belegten TiO_2 -Elektrode ($U_d = +280$ mV) genommen.

Elektrolyt	Elektrode	I_d (μA)	I_{ph} (μA)	I_p (μA)
0.1m $NaClO_4/O_2$	$TiO_2/(I^-/I_3^-)_{ads}$	0	+ 50	+ 50
10^{-4} m I_3^-/O_2	TiO_2	+7	+ 20	+ 13
10^{-4} m I^-/O_2	TiO_2	+5	+130	+125

Man muß bei diesem Vergleich allerdings die hohe Iodidkonzentration bedenken, die bei Verwendung einer unbelegten Elektrode vorlag. Der nicht so starke kathodische Photostrom bei einer belegten Elektrode könnte auf die geringe Beladung zurückzuführen sein. Unter Sauerstoff ist es möglich, daß auf der Elektrode adsorbiertes, bei Belichtung zu I^- reduziertes I_3^- reoxidiert wird, so daß eine zwar geringe, aber konstante Iodkonzentration vorliegt, die den kathodischen Stromfluß ermöglicht. Durch die Konzentration der reinen vorher adsorbierten I_3^- -Menge kann dieser kathodische Photostrom nicht erklärt werden.

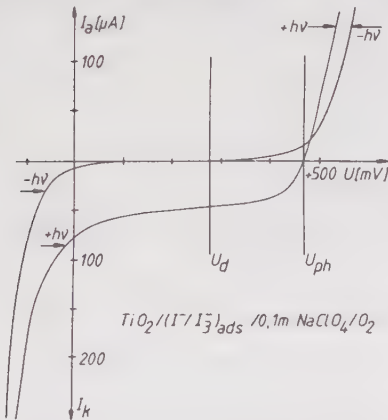


Abb. 12.19. Strom-Potentialkurven von mit I^-/I_3^- -belegtem TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0.1m $NaClO_4$; Vorschub: 1 mV/sec

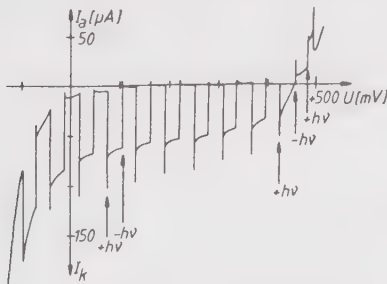
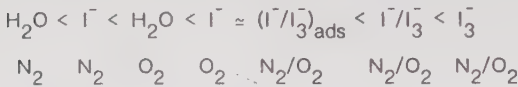


Abb. 12.20. Strom-Potentialkurve von mit I^-/I_3^- -belegtem TiO_2 mit Intervallbelichtung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0.1m $NaClO_4$; Vorschub: 1 mV/sec; Frequenz: 30 sec +hv, 30 sec -hv

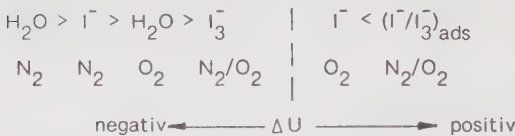
12.5. Vergleich der Meßergebnisse

1. Die Dunkelpotentiale U_d verschieben sich durch Anwesenheit von I^- und I_3^- in positiver Richtung. Die Verschiebung ist umso größer, je mehr I_3^- oder O_2 vorhanden ist. Ab einer I_3^- -Konzentration von $10^{-3} M$ entsprechen sich die Dunkelpotentiale unter N_2 und O_2 . Die Verschiebung von U_d spricht für eine Elektronenverarmung des TiO_2 entweder durch O_2^- -Bildung und/oder Reduktion von I_3^- zu I^- . Das Fermi-Niveau des Halbleiters wird abgesenkt.

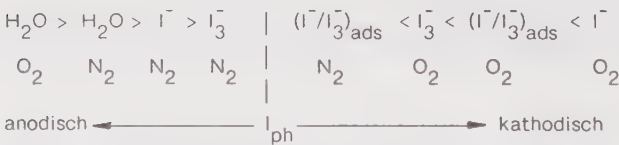


positive Verschiebung von U_d $\rightarrow$

2. Die durch Belichtung ausbildbaren Potentialänderungen ΔU besitzen folgende Reihenfolge:



3. Die partiellen Photoströme im Potentialbereich $U < U_d$ zeigen folgende Reihenfolge:



Unter N_2 -Atmosphäre erhält man in Gegenwart von I^- oder I_3^- partielle anodische Photoströme (bei belegtem TiO_2 nur bei 1. Photokurve), während unter O_2 -Atmosphäre partielle kathodische Photoströme auftreten. Bei allen Messungen sind kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn vorhanden.

Da unter N_2 keine meßbaren Iodmengen durch Belichtung entstehen, muß man annehmen, daß die Wasseroxidation die vorherrschende Reaktion ist. Die Oxidation von Iodid findet wahrscheinlich an der Oberfläche statt, aber gebildetes Iod wird wieder photochemisch reduziert und wirkt somit als Elektronen-falle. Unter O_2 führt eine Bestrahlung von Iodidlösungen zur Iodbildung an der Platinelektrode und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Iodid und Iod ein. An der TiO_2 -Elektrode wird I_3^- reduziert, wobei O_2^- -Ionen wahrscheinlich als Elektronenüberträger wirken.

Die Änderung der Photohalbleitereigenschaften von TiO_2 durch I^- oder I_3^- vom n- zum p-Verhalten dürfte mit dem Vorhandensein von Oberflächenzuständen zusammenhängen. Der Elektronenübergang vom Leitungsband zu den Oberflächenzuständen scheint begünstigt zu sein und der Elektronenübergang von den Oberflächenzuständen zum Elektrolyten führt zu kathodischen Photosströmen. Wenn der Übergang zwischen Leitungsband und Oberflächenzuständen schneller ist als der von Oberflächenzuständen zum Elektrolyten, kommt es zum metallischen Verhalten der Elektrode. Dies ist bei einer hohen Konzentration an Oberflächenzuständen der Fall.

Zusammenfassung der Meßergebnisse

Elektrode	Elektrolyt	N_2				O_2			
		U_d	U_{ph}	ΔU	I_{ph}	U_d	U_{ph}	ΔU	I_{ph}
TiO_2	$\text{I}_3^-, 10^{-4} \text{ m}$	+480	+470	- 10	I_a, I_k^*	+460	+450	- 10	I_k, I_k^*
	$\text{I}_3^-, 10^{-3} \text{ m}$	+455	+455	0	0	+455	+455	0	-
TiO_2	$\text{I}^-, 10^{-4} \text{ m}$	+100	-540	-640	I_a, I_k^*	-	-	-	-
	$\text{I}^-, 10^{-3} \text{ m}$	+140	-460	-600	I_a, I_k^*	-	-	-	-
	$\text{I}^-, 10^{-2} \text{ m}$	+160	-340	-500	I_a, I_k^*	+300	+340	+ 40	I_k, I_k^*
	$\text{I}^-, 10^{-1} \text{ m}$	-	-	-	-	+220	+260	+ 40	I_k, I_k^*
TiO_2	$\text{I}^-/\text{I}_3^-, 10^{-2}/10^{-3} \text{ m}$	+375	+375	0	0	+375	+375	0	0
	$\text{I}^-/\text{I}_3^-, 10^{-1}/10^{-3} \text{ m}$	+290	+290	0	0	+290	+290	0	0
TiO_2	$\text{I}^-/\text{I}_3^-, 10^{-2}/10^{-5} \text{ m}$	-	-	-	-	+325	+350	+ 25	I_k, I_k^*
	$\text{I}^-/\text{I}_3^-, 10^{-2}/10^{-4} \text{ m}$	-	-	-	-	+350	+350	0	I_k, I_k^*
	$\text{I}^-/\text{I}_3^-, 10^{-2}/10^{-3} \text{ m}$	-	-	-	-	+380	+380	0	0
$\text{TiO}_2/(\text{I}^-/\text{I}_3^-)_{ads}$	$\text{NaClO}_4, 10^{-1} \text{ m}$	+240	+ 5*	-165*	I_a, I_k^*	+280	+475	+195*	I_k, I_k^*
			+420	+180	I_k, I_k^*				

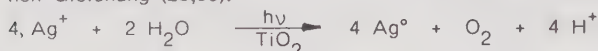
Potentialangaben (U) in mV/SCE; Stromangaben in μA ;

U_d : Dunkelpotential; U_{ph} : Photopotential; ΔU : Photospannung ($U_{ph} - U_d$); U^* : erste Belichtung

I_{ph} : partieller Photostrom bei $U > U_d$; I_k : partieller kathodischer Photostrom; I_k^* : kathodische Transienten zu Belichtungsbeginn; I_a : partieller anodischer Photostrom

13. Versuche mit Silberionen

Silberionen können an $n\text{-TiO}_2$ photochemisch reduziert werden. Die reduzierte Menge ist abhängig vom jeweiligen Anion (53,92). Bei der Photoreaktion entsteht O_2 und elementares Silber, was darauf hindeutet, daß die Photooxidation von H_2O an TiO_2 durch Ag^+ nicht verhindert wird. Die Reaktionsprodukte Ag und O_2 entstehen in einem molaren Verhältnis $\{\text{Ag}\} / \{\text{O}_2\} \geq 4$ und der pH-Wert der Lösung wird kleiner. Dies entspricht weitgehend der angenommenen Gleichung (28,93):



Silber entsteht durch Reaktion von Ag^+ (adsorbiert an TiO_2) mit den photochemisch erzeugten Elektronen und Sauerstoff durch Oxidation der Oberflächenhydroxylgruppen des TiO_2 mittels der Defektelektronen (95). Ein Teil des Silbers kann durch entstehenden Sauerstoff reoxidiert werden. Die Photoreduktion von Ag^+ mit UV-Licht führt zu analogen Ergebnissen wie die Reduktion von adsorbiertem Ag^+ mit H_2 (94). Vermutet wird eine Änderung des Fermi-Niveaus von TiO_2 durch Silberreduktion zu negativeren Werten, da das Standardpotential $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,79 \text{ V/NHE}$ durch die Silberabscheidung in die gleiche Richtung verschoben wird. Die Autoren nehmen an, daß das Fermi-Niveau von TiO_2 festgehalten wird, und zwar bei dem Potential, das der Austrittsarbeit von Silber entspricht (4,49 eV). Dies würde zu nahezu flachen Energiebändern führen und eine gleichzeitige Reduktion und Oxidation am Halbleiter ermöglichen. Wegen der verstärkten Tendenz zur Rekombination bei geringer Bandverbiegung (schlechte Trennung der e^-/h^+ -Paare) wäre dann aber nahezu kein Photoeffekt vorhanden. Diskutiert wird außerdem die Bildung von Ag^{2+} bei Behandlung von TiO_2 mit AgNO_3 . Die Elektronen sollen in starken Elektronenfallen auf der Halbleiteroberfläche gespeichert werden (94).

Andere Autoren stellen bei Strom-Potentialmessungen in Ag^+ -haltigen Lösungen eine Verschiebung des Photopotentials zu positiveren Werten fest im Vergleich zu Messungen ohne Silberionen (28). Die angegebenen Strom-Potentialkurven werden nach 1 Minute Belichtung gemessen. Dabei stellt man keine Beeinträchtigung des anodischen Photostroms fest. Der bei $U = U_d$ fließende kathodische Strom korreliert recht gut mit der bei offenem Stromkreis abgeschiedenen Silbermenge.

Um einen Einblick in das photochemische Verhalten von TiO_2 bei Anwesenheit von Silber zu bekommen, wurden Potentialmessungen in Ag^+ -haltigen Elektrolyten und Adsorptionen von Ag^+ an TiO_2 -Suspensionen (Dunkel- und Photoadsorption) durchgeführt.

13.1. Potentialmessungen

Die Messungen der Dunkel- und Photopotentiale einer TiO_2 -Elektrode bei Anwesenheit von Silberionen zeigen eine starke Abhängigkeit vom pH- Wert und von der Gasatmosphäre (N_2 oder Luft).

10^{-4}m AgClO_4 in 0.1m NaClO_4 unter Stickstoff

Bei Zugabe geringer Mengen an AgClO_4 (10^{-4}m) zu einer 0.1m NaClO_4 -Lösung wird das Dunkelpotential des TiO_2 zu positiveren Werten verschoben. Bei Belichtung ist nahezu keine Potentialänderung der TiO_2 -Elektrode vorhanden (7 mal 1 Stunde belichtet mit jeweils einstündiger intermediärer Dunkelphase). Die minimale Photospannung setzt zudem ab der zweiten Messung um 5 Minuten verzögert ein. Wahrscheinlich bewirkt die Abscheidung von Ag und/oder Ag_2O eine Abschattung der Elektrode und damit auch eine Abnahme der Photoaktivität. Die Elektrode ist nach Ende der Bestrahlung auf der belichteten Seite deutlich grau gefärbt. Die Rückseite zeigt eine wesentlich schwächere Färbung.

Elektrolyt	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0.1m NaClO_4	+ 90	-665	-755
+ AgClO_4 (10^{-4}m)	+190	+185	- 5

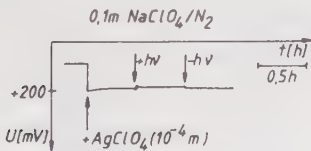


Abb. 13.1. Potentialänderung von TiO_2 durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: $0.1\text{m NaClO}_4 + \text{AgClO}_4$ (10^{-4}m)

Die Verschiebung des Dunkelpotentials kann nicht durch die geringfügige Änderung des pH-Wertes bei Zusatz von AgClO_4 (pH 6,6) hervorgerufen werden. Sie muß vielmehr auf einer Elektronenübertragung vom TiO_2 auf Oberflächenzustände beruhen. Denkbar ist eine Reduktion von adsorbiertem Ag^+ zu Ag ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +558 \text{ mV/SCE}$). Die bei Belichtung kaum auftretende Potentialänderung könnte auf einem Abfangen der Elektronen in den Oberflächenzuständen beruhen, so daß die Elektronenkonzentration im Leitungsband nicht erhöht wird. Der durch die parallel stattfindende OH^- -Oxidation entstehende Sauerstoff kann einen Teil des Silbers reoxidieren, so daß sich im Endeffekt ein Gleichgewicht zwischen Ag^+ und Ag auf der Oberfläche einstellt.

10^{-3} m AgClO_4 in $\text{NaClO}_4/\text{H}^+$ (pH 4,5) unter Stickstoff

Die Zugabe von AgClO_4 zu einer mit HClO_4 angesäuerten NaClO_4 -Lösung führt zu einer positiven Verschiebung des Dunkelpotentials U_d . Der gemessene U_d -Wert entspricht größenordnungsmäßig dem berechneten Redoxpotential einer 10^{-3} m Ag^+ -Lösung ($U_d = +384$ mV/SCE; $E = 558 + 59 \log(\text{Ag}^+) = +381$ mV/SCE). Das Fermi-Niveau des Halbleiters paßt sich weitgehend dem Redoxpotential des Elektrolyten an, d.h. es findet ein Elektronenübergang vom Halbleiter zum Elektrolyten statt ($e_{cb}^- + \text{Ag}_{ads}^+ \longrightarrow \text{Ag}_{ads}^0$). Anfänglich ist eine kurzfristige negative Verschiebung von U_d zu beobachten, die eventuell mit den Konzentrationsunterschieden durch Lösung des Salzes zusammenhängt. Bei Bestrahlung bildet sich eine positive Photospannung aus, die bei wiederholten Messungen abnimmt, bevor sich schließlich ein reproduzierbarer Wert einstellt.

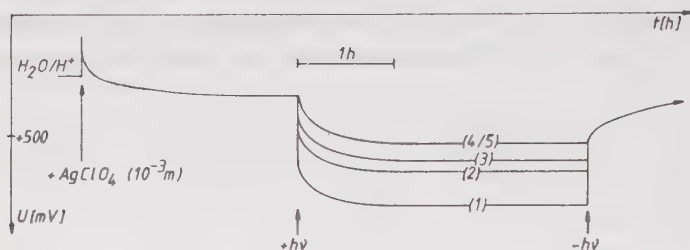


Abb. 13.2. Potentialänderung von TiO_2 durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1 m $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$ (pH 4,5) + AgClO_4 (10^{-3} m)
(1) - (5): Potentialkurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

Nr	t_{hv} (h)	t_{aus} (h)	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
1	3	3	+345	+715	+450
2	3	3	+345	+655	+310
3	3	3	+345	+615	+270
4	3	3	+345	+545	+200
5	3	3	+345	+545	+200

t_{hv} : Bestrahlungszeit in Stunden; t_{aus} : Dunkelphase

Das jeweilige Photopotential wird nach ca. einer Stunde erreicht. Die Abklingphase der Photospannung dauert sehr lange, was für einen langsamen Abfluß der gespeicherten Elektronen aus den Oberflächenzuständen zum Halbleiter spricht. Wahrscheinlich ist eine Energiebarriere an der Oberfläche vorhanden, die den Rücktransport der Elektronen hemmt.

Ohne Anwesenheit von AgClO_4 erhält man Photospannungen von ca. -745 mV.

$10^{-3} \text{ m AgClO}_4$ in $\text{NaClO}_4/\text{H}^+$ (pH 4,5) unter Luft

Die Potentialmessungen in angesäuertem AgClO_4 -Lösung unter Luft zeigen ein ähnliches Verhalten der TiO_2 -Elektrode wie bei Messungen unter N_2 , nur daß jetzt die positiven Photospannungen stabil sind (5 mal 3 Stunden belichtet; je 2 Stunden Dunkelphase).

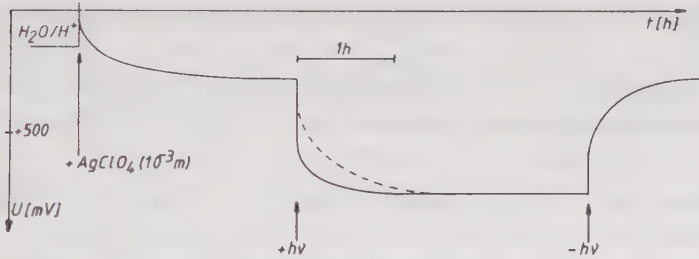


Abb. 13.3. Potentialänderung von TiO_2 durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Luft
Elektrolyt: $0,1 \text{ m NaClO}_4/\text{HClO}_4$ (pH 4,5) + AgClO_4 (10^{-3} m); ---: 1. Messung

Die Färbung der TiO_2 -Elektrode entspricht unter Luft und Stickstoff den nach Bestrahlung im neutralen Medium gemachten Beobachtungen. Vergleicht man die Messungen unter Luft und N_2 bei Anwesenheit von Ag^+ mit denen ohne Ag^+ , so stellt man eine starke Verschiebung der Photopotentiale in positiver Richtung fest.

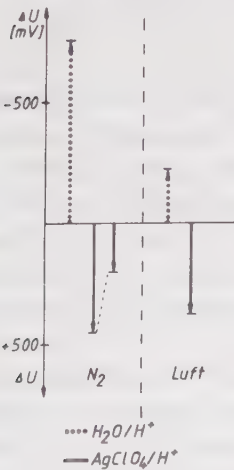


Abb. 13.4. Vergleich der Photospannungen (ΔU) mit und ohne Zusatz von AgClO_4 unter Stickstoff und Luft
Elektrolyt: $0,1 \text{ m NaClO}_4/\text{HClO}_4$ (pH 4,5) + AgClO_4 (10^{-3} m)

Die Ausbildung der positiven Photospannung im schwach sauren pH-Bereich sowohl unter N_2 als auch unter Luft dürfte einerseits mit der Verschiebung des Fermi-Niveaus von TiO_2 zu positiveren Werten und andererseits mit der leicht-

teren Reduzierbarkeit von Ag^+ zusammenhängen. Die im neutralen Bereich möglicherweise stattfindende Bildung von AgOH und Ag_2O unterbleibt.

Elektrolyt		U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
$\text{NaClO}_4/\text{H}^+$	N_2	+250	-508*	-745*
+ AgClO_4	N_2	+345	+545	+200
$\text{NaClO}_4/\text{H}^+$	Luft	+280	+ 78*	-230*
+ AgClO_4	Luft	+380	+755	+375

(mit * bezeichnete Werte sind aus den Geraden für U_d und U_{ph} berechnet; s. Kap. 3.1.4. und 3.2.9.)

Die Stabilität der positiven Photospannung unter Luft scheint die Vermutung zu bestätigen, daß O_2 einen Teil des photochemisch abgeschiedenen Silbers reoxidiert, so daß bei erneuter Belichtung genügend Ag^+ -Ionen vorhanden sind. Unter Stickstoff stellt sich erst nach längerer Bestrahlungszeit ein reproduzierbarer Wert ein, was vermuten läßt, daß dann ein Gleichgewicht zwischen photochemisch gebildetem O_2 , Ag^+ und Ag vorliegt.



Die Ausbildung der positiven Photospannung bedeutet ebenso wie bei Versuchen mit NO_2^- (s. Kap. 10.) und I^-/I_3^- (s. Kap. 12.) einen Elektronenfluß vom Halbleiter zu den Oberflächenzuständen und/oder zum Elektrolyten bei Belichtung. Das Fermi-Niveau des Halbleiters wird bei Belichtung positiver. Man muß annehmen, daß bei diesem Potential eine Bandverbiegung in "umgekehrter" Richtung vorliegt ($E_{cs} < E_c$). Wenn die normale Bandverbiegung ($E_{cs} > E_c$) vorhanden wäre, könnten die Elektronen die Oberflächenbarriere nicht überwinden und reduzierend wirken.

Bei $U = U_{ph}$ besteht ein Gleichgewicht zwischen dem partiellen kathodischen und anodischen Photostrom. Bei Suspensionsversuchen haben mehrere Autoren ein annähernd der Gleichung ($4 \text{Ag}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{Ag} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$) entsprechendes Verhältnis $\text{Ag}/\text{O}_2 \approx 4$ festgestellt (28,93). Dies bedeutet eine gleichzeitig stattfindende Reduktion und Oxidation am TiO_2 . Wenn demnach bei $U = U_{ph}$ die Bänder flach sind, muß bei $U = U_d$ (mit $U_d < U_{ph}$) eine Bandverbiegung mit "p-Charakter" vorliegen. Da nach Dünwald (51) in Ag^+ -Lösungen kathodische Photoströme auftreten, kann man annehmen, daß sich der Abstand

μ zwischen Fermi-Niveau und Leitungsband soweit vergrößert hat, daß keine Überlappung in der oberflächennahen Schicht vorliegt. Wäre eine Überlappung vorhanden ($\mu = \text{const.} = 0,1 \text{ eV}$) dürfte kein kathodischer Photostrom auftreten.

$10^{-3} \text{ m Ag}_2\text{SO}_4$ in $0,14 \text{ m NH}_3$ unter Stickstoff

Bei Anwesenheit von Ag^+ -Ionen ($2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) in ammoniakalischer Lösung (pH 11,6) ergibt sich eine minimale negative Photospannung von -20 mV , die nach 1 Stunde Belichtungszeit auf Null zurückgeht. Nach Ende der Bestrahlung ist ein positiver Potentialschub von $+10 \text{ mV}$ vorhanden. Das ursprüngliche Dunkelpotential von $+5 \text{ mV}$ stellt sich nach $1,5 \text{ h}$ wieder ein.

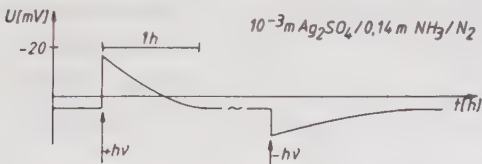


Abb. 13.5. Potentialänderung von TiO_2 durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoff
Elektrolyt: $10^{-3} \text{ m Ag}_2\text{SO}_4 / 0,14 \text{ m NH}_3$

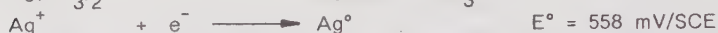
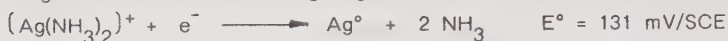
Insgesamt wurde die Elektrode 13 Stunden belichtet (5 Messungen).

Nach der Bestrahlungsreihe ist auf der belichteten Seite der TiO_2 -Elektrode elementares Silber vorhanden. Man erkennt winzige, metallisch glänzende Silberkristalle. Die Rückseite ist dagegen grau gefärbt und zeigt keinen metallischen Glanz. Die Annahme, daß Ag auf der belichteten Seite photochemisch abgeschieden wird, während auf der nicht belichteten Seite andere Spezies vorliegen, wurde durch eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme mit kombinierter Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt. Die belichtete Seite zeigte eindeutige Silberkristalle, während auf der Rückseite Kristalle zu sehen waren, die neben Ag einen großen Teil Schwefel enthielten, so daß es sich eventuell um auskristallisiertes Ag_2SO_4 handelt. Die Graufärbung kann allerdings mit der Bildung von Ag_2SO_4 -Kristallen nicht erklärt werden. Es ist möglich, daß auch auf der Rückseite eine minimale Silberabscheidung vorliegt, die die Färbung hervorruft. Obwohl bei allen Potentialmessungen Langzeitbestrahlungen durchgeführt wurden, konnte nur im ammoniakalischen Milieu eine derartige Kristallbildung festgestellt werden. Die gute Ausbildung der Silberkristalle könnte durch eine langsame Abscheidung bedingt sein. Da in NH_3 -Lösung Silberionen als stabiler Diamminkomplex vorliegen ($\text{pH}_{\text{diss}} = 7,1$) ist die Konzentration an freien Silberionen sehr gering. Die adsorbierten Ionen werden photochemisch reduziert und damit aus dem Gleichgewicht $\text{Ag}^+ / (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ entfernt. Die nachgelieferte Menge an Ag^+ wird durch weitere Dissoziation des Komplexes bestimmt.

Die Ag^+ -Konzentration ist während der ganzen Zeit minimal, was dazu führt, daß jeweils nur sehr wenig Ag° gebildet wird und die Bildung vieler Silberkeime verhindert wird. Durch diese Konzentrationskontrolle bilden sich wenige Silberkeime, die langsam zu größeren Kristallen wachsen können.

Mengenmäßig betrug die Gewichtszunahme der TiO_2 -Elektrode ca. 3 mg (2,5 mg TiO_2 aus Platin), was ungefähr einer Abscheidung von 28 μmol $\text{Ag}/2,5$ mg TiO_2 entspricht.

Es ist auch möglich, daß die Änderung des Redoxpotentials durch die Komplexbildung eine Rolle spielt. Das Standardpotential $E^\circ(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$ liegt bei negativeren Werten als $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$.



Für eine $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ -Lösung ergibt sich damit ein Potential von -28 mV. Dieser Wert liegt in der Größenordnung des gemessenen Dunkelpotentials.

TiO_2/Ag in 0,1m K_2SO_4 unter Stickstoff

Die nach der Bestrahlung in ammoniakalischer Lösung erhaltene, mit Ag° belegte TiO_2 -Elektrode zeigt in 0,1m K_2SO_4 -Lösung ein Potentialverhalten, das unabhängig von der Belichtung ist ($U_d = U_{ph} = +160 \text{ mV}$). Der Verlust der Photoaktivität dürfte mit der vollkommenen Abschirmung des TiO_2 gegen das UV-Licht durch die entstehende Silberschicht zusammenhängen.

Zusammenfassung der Potentialmessungen

Zusammenfassung der Potentialmessungen

Elektrolyt	Elektrode	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
0,1m NaClO_4 N_2	TiO_2	+ 90	-665	-755
+ AgClO_4 (10^{-4} m) N_2	TiO_2	+190	+185	- 5
0,1m $\text{NaClO}_4/\text{H}^+$ N_2	TiO_2	+250	-530	-780
+ AgClO_4 (10^{-3} m) N_2	TiO_2	+345	+545	+200
0,1m NaClO_4 Luft	TiO_2	+280	+ 50	-230
+ AgClO_4 (10^{-3} m) Luft	TiO_2	+380	+755	+375
0,14m NH_3 N_2	TiO_2	- 70	-850	-780
+ Ag_2SO_4 (10^{-3} m) N_2	TiO_2	+ 5	+15 bis 0	-20 bis 0
0,1m K_2SO_4 N_2	TiO_2/Ag	+160	+160	0

Bei den Potentialmessungen ergibt sich folgendes Bild:

- Verschiebung der Dunkelpotentiale zu positiveren Werten entsprechend dem Redoxpotential des Elektrolyten.

- Absenkung oder Umkehrung der negativen Potentialänderungen bei Belichtung durch Anwesenheit von Ag^+ .
- Geringe negative Photospannungen bei $\text{pH} \geq 7$. Positive Photospannungen bei $\text{pH} < 7$.
- Abscheidung von elementarem Silber auf der belichteten Seite der TiO_2 -Elektrode.
- Verlust der Photoaktivität bei mit Ag^0 belegtem TiO_2 .

13.2. Silberadsorption an TiO_2

13.2.1. Experimentelles

Zur Dunkeladsorption von Ag^+ an TiO_2 (P 25 V) wurden je 100 mg TiO_2 mit 10 ml AgClO_4 -Lösung unterschiedlicher Konzentration versetzt und unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur 20 Stunden geschüttelt. Nach Abzentrifugieren des TiO_2 und Trocknung der Proben an Luft erhielt man leicht violett gefärbte TiO_2 -Präparate. Der Silbergehalt der Lösungen vor und nach Adsorption wurde durch potentiometrische Titration mit HCl bestimmt.

Die Photoadsorption wurde durch Bestrahlung der TiO_2 -Suspensionen mit UV-Licht durchgeführt. Um eine Abscheidung von Silber an den Wänden der Glasgefäße (Duranglas) zu vermeiden, wurde von oben bestrahlt. Bei seitlicher Bestrahlung treten Metallabscheidungen an der der Lampe zugewandten Seite der Glasgefäße auf. Der Lampenabstand betrug 7,3 cm. Während der Bestrahlungen wurde gerührt. Die Photoadsorption wurde unter Stickstoff und Luft, unter Variation des pH-Wertes und bei verschiedenen Bestrahlungszeiten durchgeführt.

13.2.2. Ergebnisse

Unter Lichtausschluß liegt die maximal adsorbierbare Ag^+ -Menge bei ca. $50 \mu\text{mol/g}$ TiO_2 (AgClO_4 ; pH 5-6; Luft). Das entspricht 6 % der bei Photoadsorptionen erhaltenen Werte. Sowohl bei der Dunkeladsorption als auch bei der Photoadsorption verschiebt sich der pH-Wert zu kleineren Werten. Perchlorat wird nicht an TiO_2 adsorbiert, wie sich aus Adsorptionsversuchen von NaClO_4 an TiO_2 (P 25 V) ergibt (ClO_4^- -Bestimmung über Anionenaustausch und Titration mit HCl). Die Verschiebung des pH-Wertes dürfte demnach zumindest teilweise auf einem Austausch der Ag^+ -Ionen gegen H^+ der sauren Oberflächen-Hydroxylgruppen bedingt sein (96).



Da das verwendete TiO_2 geringfügig mit Cl^- verunreinigt ist (ca. $12 \mu\text{mol/g}$) ist auch eine teilweise Bildung von AgCl auf der TiO_2 -Oberfläche nicht auszuschließen.

Die Photoadsorption von Silber verläuft wahrscheinlich über adsorbierte Silberionen, die durch photochemisch erzeugte Elektronen reduziert werden. Ein Teil der photosorbierten Silbermenge liegt sicherlich auch als nicht reduzierte Form vor, z.B. als Ag_2O . Dies läßt sich auch durch Behandlung der violett über braunschwarz bis schwarz gefärbten TiO_2/Ag -Präparate mit NH_3 nachweisen. Bei TiO_2/Ag -Präparaten, die durch Bestrahlung in nicht angesäuerten AgClO_4 -Lösungen hergestellt wurden, führt eine Behandlung mit NH_3 zur Bildung von $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$, was sich qualitativ durch Zugabe von HCl nachweisen läßt. Die aus aciden Silberlösungen hergestellten TiO_2/Ag -Präparate weisen bei der gleichen Behandlung kein Ag^+ in der überstehenden NH_3 -Lösung auf. Obwohl die Versuche rein qualitativ durchgeführt wurden, kann man annehmen, daß im sauren pH-Bereich Silber abgeschieden wird (Ag_2O ist in Säuren löslich), während bei pH 5-6 ein Teil als Ag_2O (löslich in NH_3) vorliegt. Auch die Färbung der Präparate deutet darauf hin. Die braunschwarzen Präparate erhält man aus nicht angesäuerten AgClO_4 -Lösungen und die violett bis schwarz gefärbten Präparate aus angesäuerten Lösungen.

Die Photoadsorption von Silber (Bestrahlungszeit 1 Stunde) ist unter N_2 größer als an Luft. Das Verhältnis der unter N_2 photosorbierten Menge zu der unter Luft abgeschiedenen Menge beträgt ungefähr 1,6 : 1. Dies kann einerseits mit einer Konkurrenz des O_2 um die photochemisch erzeugten Elektronen und andererseits mit einer teilweisen Reoxidation von gebildetem Silber zusammenhängen.

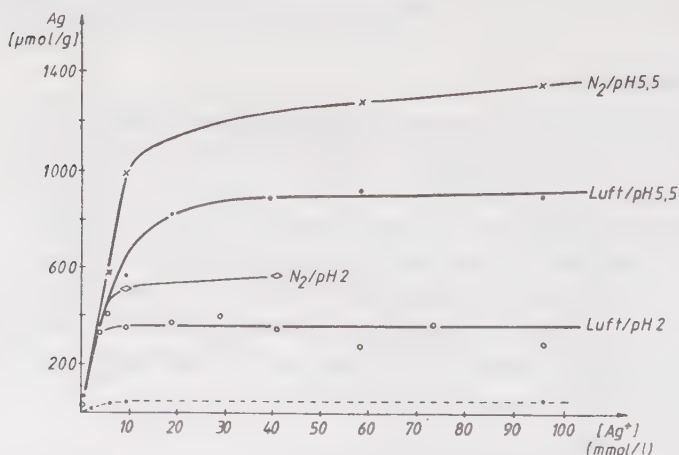


Abb. 13.6. Adsorptionsisothermen von AgClO_4 an TiO_2
 - - - : Dunkeladsorption (pH 5-6; Luft; 20 Stunden);
 — : Photoadsorptionen (Bestrahlungszeit 1 Stunde)

Im sauren pH-Bereich ist die Photoadsorption sowohl unter N_2 als auch unter Luft geringer. Der Grund dafür ist wahrscheinlich neben der Bildung von Ag_2O bei Bestrahlung in "neutralen" Lösungen, die Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes auf die Seite der sauren Oberflächen-Hydroxylgruppen. Damit ist die Adsorption von Ag^+ geringer und somit auch die Möglichkeit zur Photoreduktion.

Im Gegensatz zur Photoadsorption von Silberionen an TiO_2 -Monokristallen (28), bei der keine Adsorption bei pH 2 festgestellt wurde, wird in TiO_2 -Suspensionen Silber auch bei diesem pH-Wert noch sorbiert. Bezogen auf die bei pH 5,65 sorbierte Menge beträgt die Adsorption 62% (pH 2,05) und 8% (pH 0,9).

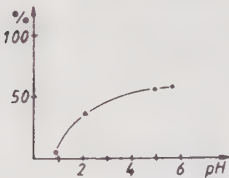


Abb. 13.7. pH-Abhängigkeit der Silberphotoadsorption

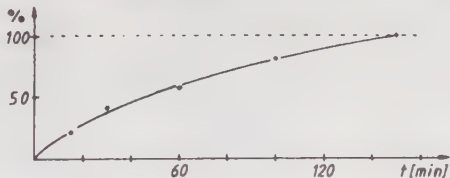


Abb.13.8. Abhängigkeit der Silberphotoadsorption von der Bestrahlungszeit

pH-Abhängigkeit der Ag-Photoadsorption an TiO_2

100 mg TiO_2 (P 25 V); 10 ml $AgClO_4$ -Lösung; 1 Stunde, Luft

pH	AK $\mu\text{mol Ag}/10 \text{ ml}$	EK $\mu\text{mol Ag}/10 \text{ ml}$	sorbierte Menge $\mu\text{mol Ag/g } TiO_2$	
5,65	97,3	42,3	560	6
4,86	97,3	43,1	542	6
2,05	97,3	62,7	346	7
0,90	97,3	92,7	46	6

Zeitabhängigkeit der Ag-Photoadsorption an TiO_2

100 mg TiO_2 (P 25 V); 10 ml $AgClO_4$ -Lösung; pH 5-6; Luft

t (min)	AK $\mu\text{mol Ag}/10 \text{ ml}$	EK $\mu\text{mol Ag}/10 \text{ ml}$	sorbierte Menge $\mu\text{mol Ag/g } TiO_2$	
15	97,3	76,4	209	19
30	97,3	56,6	407	18
60	97,3	43,1	560	6
100	97,3	17,6	779	10
150	97,3	0	973	7

Die Abhängigkeit der sorbierten Silbermenge von der Bestrahlungszeit zeigt, daß nach 2,5 Stunden die Abscheidung vollständig ist ($0,01\text{m } AgClO_4$; pH 5,6; Luft). Bereits nach kurzen Bestrahlungszeiten (15 Minuten) werden 21 % des vorhandenen Silbers gebunden.

Adsorption von AgClO_4 an TiO_2

100 mg TiO_2 (P 25 V); 10 ml AgClO_4 -Lösung

AK $\mu\text{mol Ag}^+/\text{10ml}$	EK $\mu\text{mol Ag}^+/\text{10ml}$	sorbierte Menge $\mu\text{mol Ag/g TiO}_2$
- Dunkeladsorption; 20 Stunden; pH 5-6; Luft -		
18,5	16,3	22 $\pm$ 4
58,1	54,3	38 $\pm$ 9
97,0	92,9	41 $\pm$ 9
968,4	963,2	52 $\pm$ 4
- Photoadsorption; 1 Stunde; pH 5-6; Luft -		
5,8	0	58
57,8	0	578 $\pm$ 1
97,5	41,5	560 $\pm$ 5
190,1	109,1	810 $\pm$ 35
389,3	299,8	895 $\pm$ 10
586,0	495,0	910 $\pm$ 12
961,2	871,5	897 $\pm$ 7
- Photoadsorption; 1 Stunde; pH 2; Luft -		
1,9	0	19 $\pm$ 1
39,2	0	392 $\pm$ 1
57,9	17,4	405 $\pm$ 35
97,4	63,0	344 $\pm$ 7
190,1	154,1	360 $\pm$ 35
294,5	254,7	398 $\pm$ 7
410,3	376,1	342 $\pm$ 12
586,0	558,6	274 $\pm$ 3
735,2	698,7	365 $\pm$ 10
961,2	933,4	278 $\pm$ 14
- Photoadsorption; 1 Stunde; pH 5-6; Stickstoff -		
57,8	0	578 $\pm$ 1
97,0	0	970 $\pm$ 7
586,0	457,5	1285 $\pm$ 5
961,2	826,8	1433 $\pm$ 9
- Photoadsorption; 1 Stunde; pH 2; Stickstoff -		
39,2	0	392 $\pm$ 1
97,0	46,2	508 $\pm$ 6
410,3	353,3	570 $\pm$ 4

13.2.3. Reflexionsspektren

Die zu vermessenden Präparate wurden in 0,1 cm Küvetten aus Quarzglas gefüllt. Zur Bildung einer einheitlichen Schicht wurde solange an die Küvetten "geklopft", bis das Volumen der abgefüllten Proben konstant war. Die Herstellung des Weißstandards (BaSO_4) erfolgte analog. Teilweise wurden zwei TiO_2 -Proben gegeneinander abgeglichen und das Spektrum gegen TiO_2 als Standard aufgenommen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Luftzutritt durchgeführt. Bei den im "Absorptionsmodus" aufgenommenen Spektren wird die "Absorption" als Funktion $\log(R_{\text{standard}}/R_{\text{probe}})$ gegen die Wellenlänge gemessen (R = Remission). Die im "Transmissionsmodus" gemessenen Kurven geben die prozentuale Remission wieder.

Die Untersuchung von TiO_2/Ag -Präparaten mittels UV-VIS-Reflexionsspektros-

kopie zeigt eine Zunahme der Absorption im Bereich $\lambda > 400$ nm. Die Proben wurden sowohl gegen BaSO_4 als auch gegen TiO_2 als Weißstandard gemessen. Bei 563 nm und ca. 480 nm treten Absorptionsmaxima auf und bei 550 nm ist ein Absorptionsminimum vorhanden.

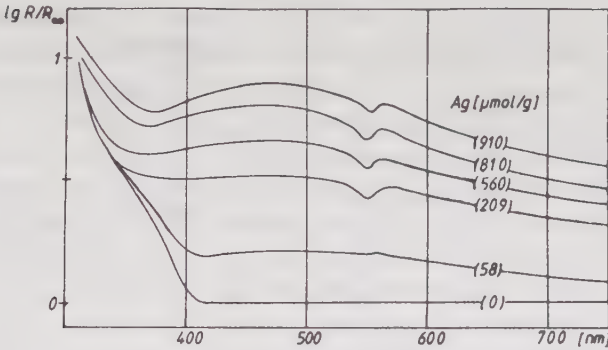


Abb. 13.9. UV-VIS-Reflexionsspektren von TiO_2/Ag -Präparaten gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: BaSO_4

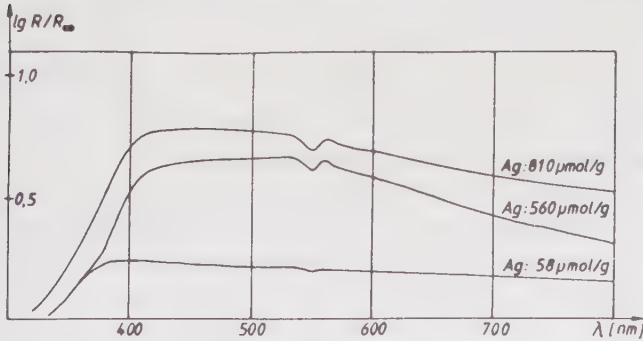


Abb. 13.10. UV-VIS-Reflexionsspektren von TiO_2/Ag -Präparaten gemessen im "Absorptionsmodus"; Weißstandard: TiO_2 (P 25 V)

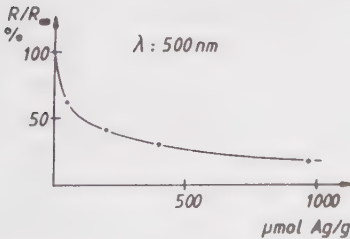


Abb. 13.11. Remission von TiO_2/Ag -Präparaten in Abhängigkeit von der Ag-Belagung bei $\lambda = 500$ nm Weißstandard: BaSO_4

Mißt man die prozentuale Remission der belegten Proben, so stellt man einen Zusammenhang zwischen der Remission und der Belegungsmenge fest. Die Remission sinkt mit steigender Belegung (s. Abb. 13.11.). Diese Abhängigkeit ist bei beliebigen Wellenlängen ($400 < \lambda < 800 \text{ nm}$) vorhanden.

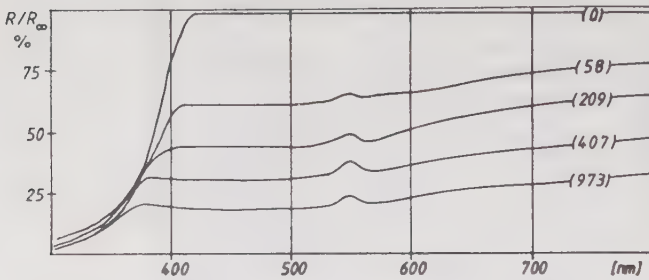


Abb. 13.12. UV-VIS-Reflexionsspektren von TiO_2/Ag -Präparaten gemessenen im "Transmissionsmodus" (% Remission); Weißstandard: BaSO_4

14. Versuche mit Kupferionen

Analog zur Photoreduktion von Silberionen ist es möglich Cu^{2+} -Ionen an TiO_2 photochemisch zu reduzieren, da die Valenzbandelektronen des TiO_2 bei negativeren Potentialen liegen als $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ (96). Gleichzeitig findet eine H_2O -Oxidation durch die photochemisch erzeugten Defektelektronen statt. Bei Bestrahlung einer TiO_2 -Einkristallelektrode (geschlossener Stromkreis) findet eine Kupferabscheidung an der Gegenelektrode und eine Sauerstoffentwicklung an der TiO_2 -Elektrode statt. Aber auch bei offenem Stromkreis ist eine Metallabscheidung an der TiO_2 -Elektrode zu beobachten, die vorwiegend auf der unbelichteten Elektrodenseite auftritt (teilweise auch an den unebenen Stellen der belichteten TiO_2 -Elektrode). TiO_2 wirkt demnach wie eine kurzgeschlossene elektrochemische Zelle. Dies wird auch durch Bestrahlung von TiO_2 -Suspensionen bestätigt, bei dem man ebenfalls eine Kupferreduktion feststellt (71).

Da bereits früher eine Steigerung der photochemischen Aktivität von TiO_2 durch Zusatz von Cu^{2+} -Ionen festgestellt worden war (64), wurden nun die photoelektrochemischen Eigenschaften von mit TiO_2 -belegten Platinelektroden untersucht, um festzustellen, wie Kupferionen dieses Verhalten beeinflussen.

14.1. Potentialmessungen

Durch die Hydrolyse der Cu^{2+} -Salze liegen die pH-Werte der verwendeten Elektrolyte im sauren pH-Bereich. Die gemessenen Dunkelpotentiale stimmen recht gut mit den erwarteten Werten in saurer Lösung überein (s. Kap.7.). Die Verschiebung der Dunkelpotentiale durch Cu^{2+} -Salze scheint also allein ein pH-Effekt zu sein. Bei Bestrahlung sind die Photopotentiale von TiO_2 in den verwendeten Cu^{2+} -Lösungen unter Stickstoff und Sauerstoff annähernd gleich.

$$U_{\text{ph}} = +117 \pm 13 \text{ mV}$$

Elektrolyt		pH	U_d (mV)	U_{max} (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
10^{-2} m CuSO_4	N_2	5,5	+235	+ 95	+100	-135
10^{-1} m CuSO_4	N_2	4,3	+325	+ 90	+100	-225
10^{-2} m CuSO_4	O_2	5,5	+375	+110	+130	-245
10^{-1} m CuSO_4	O_2	4,3	+380	+100	+130	-250
$10^{-2} \text{ m Cu(OAc)}_2$	N_2	6,3	+210	+120	+130	- 80
$10^{-2} \text{ m Cu(OAc)}_2$	O_2	6,3	+350	+105	+115	-235
$10^{-1} \text{ m Cu(OAc)}_2$	O_2	6,1	+365	+100	+115	-250
10^{-2} m CuCl_2	N_2	4,4	+320	+ 95	+115	-205

Die U_{ph} -Werte liegen in der Größenordnung von $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$. Berücksichtigt man die Konzentration der Cu^{2+} -Ionen, so ergeben sich folgende Potentiale:

	$E (10^{-2} \text{ m Cu}^{2+})$	$E (10^{-1} \text{ m Cu}^{2+})$	E°
Cu^{2+}/Cu	+ 38	+ 67	+ 98
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	+143	+201	- 89
Cu^+/Cu	-	-	+280
$\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$	+127	-	-105

Potentialangaben in mV/SCE; bei Redoxpotentialen, die sich auf Cu^+ -Ionen beziehen, wurde eine Cu^+ -Konzentration von 10^{-6} m angenommen.

Nach den Bestrahlungen in $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösungen zeigt die TiO_2 -Elektrode eine bräunliche Färbung, die bei Messungen unter N_2 -Atmosphäre ausgeprägter ist als unter O_2 -Atmosphäre. In CuSO_4 - und CuCl_2 -Lösungen kann keine eindeutige Änderung der TiO_2 -Elektrode festgestellt werden.

Von den Potentialen her gesehen scheint es so, als ob durch Cu^{2+} -Adsorption (Ausbildung von Oberflächenzuständen) das Fermi-Niveau von TiO_2 bei Belichtung im Potentialbereich um +117 mV festgehalten wird ("Fermi-pinning"). Es dürfte sich dabei um Elektronenfallen handeln, die eine weitere Erhöhung der Elektronenkonzentration im Leitungsband verhindern. Vor allem unter N_2 sind die Photospannungen (ΔU) wesentlich geringer als ohne Zusatz von Cu^{2+} -Ionen (Abnahme um ca. 80%). Unter O_2 dagegen erreicht man ungefähr die gleichen Photospannungen mit und ohne Zusatz von Cu^{2+} -Ionen. Dies könnte daran liegen, daß sowohl O_2 als auch Cu^{2+} als Elektronenfallen wirken können, die beide das Fermi-Niveau in einem bestimmten Potentialbereich festhalten. Allerdings liegen die Photopotentiale bei Zusatz von Cu^{2+} -Ionen unter Sauerstoff bei negativeren Potentialen, was dafür spricht, daß die Bildung von O_2^- -Ionen behindert wird. In CuSO_4 - und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösungen erhält man unter Sauerstoff größere Photospannungen als unter Stickstoff. Dieser Vorgang ist auch bei mehrmaligem Wechseln der Atmosphäre reversibel. Die Vergrößerung der Photospannung hängt vor allem mit der veränderten Lage des Dunkelpotentials zusammen. Durch Sauerstoff verschiebt sich auch ohne Cu^{2+} -Ionen das Dunkelpotential zu positiveren Werten (Bildung von O_2^- bewirkt Absenkung des Fermi-Niveaus). Durch Cu^{2+} wird die U_d -Verschiebung etwas stärker, was auf eine weitere Elektronenverarmung des Halbleiters hindeutet ($\text{Cu}^{2+} + 2 e^+ \longrightarrow \text{Cu}$). Nach Ende der Belichtung braucht die TiO_2 -Elektrode ca. 2-3 Stunden, um das ursprüngliche Dunkelpotential wieder zu erreichen. Dies könnte an einer langsamen Elektronenabgabe aus den Oberflächenzuständen zum Halbleiter liegen.

In CuSO_4 - und CuCl_2 -Lösungen findet keine sichtbare Abscheidung von Kupfer

statt. Das heißt aber nicht, daß Cu° nicht intermediär gebildet werden kann:



Es wird lediglich sofort photochemisch reoxidiert:



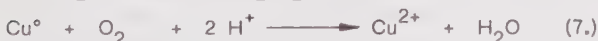
Die bei Belichtung von $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösungen festgestellte Cu^{2+} -Reduktion an TiO_2 ist bedingt durch das Anion (71). Acetat ist ein sehr guter Fänger für Defektelektroden, so daß die Rekombination der photochemisch gebildeten e^-/h^+ -Paare geringer ist und damit mehr Cu^{2+} -Ionen reduziert werden können. Andererseits wird die photochemische Reoxidation von Cu° verhindert. Ohne Acetat findet die Photooxidation von Cu° statt, da diese Reaktion (2.) leichter abläuft als die H_2O -Oxidation (3.). Acetat wird dagegen leichter oxidiert als Cu° (4.). Dadurch ist die Möglichkeit zur Cu-Abscheidung gegeben.



Die schwächere Färbung der TiO_2 -Elektrode nach Bestrahlung unter Sauerstoff in $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösung deutet darauf hin, daß O_2 primär als Elektronenfalle wirkt (5.). Gebildete O_2^- -Ionen wären dann von den Redoxpotentialen her gesehen in der Lage, einen Teil der Cu^{2+} -Ionen zu reduzieren (6.) ($E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2^-) = -782 \text{ mV/SCE}$ bei pH 7; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +98 \text{ mV/SCE}$). Sauerstoff würde dann als Elektronenüberträger wirken.



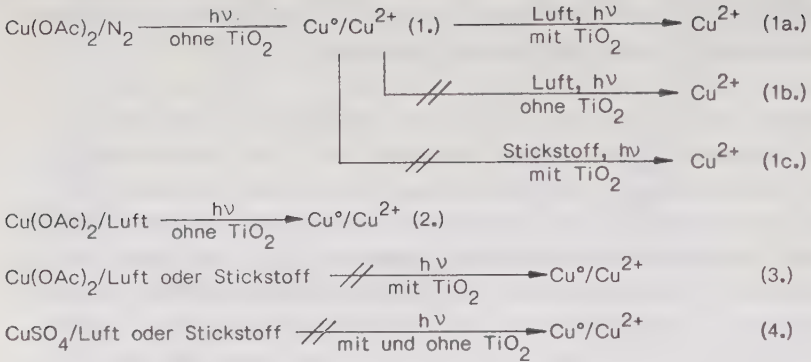
Andererseits ist auch eine Reoxidation von reduzierten Kupferspezies durch O_2 oder O_2^- denkbar ($E^\circ(\text{HO}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +1048 \text{ mV/SCE}$ bei pH 7).



Bei Anwesenheit von Sauerstoff ist somit die Abscheidung von Cu° geringer.

Versuche mit TiO_2 -Suspensionen unterstreichen die angenommenen Mechanismen. Allerdings ist zu beachten, daß bei langen Bestrahlungszeiten (48 Stunden) oder erhöhten Temperaturen ($T \geq 50^\circ\text{C}$) eine Kupferabscheidung aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösung auch ohne TiO_2 stattfindet. Es ist bekannt, daß Cu^{2+} -Komplexe in wässriger Lösung eine starke Tendenz zu Photoredoxreaktionen haben. Es handelt sich um 1-Elektronenübergänge vom Liganden zum Zentralatom unter Bildung von Radikalen, die nur bei UV-Bestrahlung stattfindet (LMCT-Charakter)(110). So wird z.B. Cu^{2+} -Oxalat zu Cu° , CO_2 , CO und CuO zersetzt (intermediäre Bildung von Cu_2O). Da auch andere Übergangsmetallacetate (z.B. Ag-Acetat) bei UV-Bestrahlung unter Metallabscheidung reagieren, ist anzunehmen, daß $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (Acetato-Komplex in wässriger Lösung) nach ähnlichen Mechanismen zersetzt wird. Gebildete CH_3 -Radikale wären in der Lage Cu^{2+} zu reduzieren (111,112).

Suspensionsversuche



Bei den Reaktionen (1a.)-(1c.) wurde die ohne TiO_2 unter Stickstoff erhaltene $\text{Cu}^\circ/\text{Cu}^{2+}$ -Lösung verwendet und das Reoxidationsverhalten mit und ohne Zusatz von TiO_2 unter N_2 und Luft untersucht. Bei Bestrahlung einer Cu(OAc)_2 -Lösung ohne TiO_2 unter Luft (2.) entsteht weniger Cu° als bei Bestrahlung unter N_2 (1.). Auffallend ist, daß Sauerstoff nur in Kombination mit TiO_2 in der Lage ist, Cu° zu reoxidieren (1a.). Dies läßt den Schluß zu, daß bei Anwesenheit von TiO_2 gebildete O_2^- -Ionen für die Reoxidation verantwortlich sind (Reaktion 8., S. 195). CuSO_4 - und CuCl_2 -Lösungen (4.) sind auch bei erhöhten Temperaturen und langen Bestrahlungszeiten stabil (mit und ohne TiO_2 unter Luft oder Stickstoff). Zwar sinken die Photospannungen (ΔU) bei Temperaturerhöhungen (20°C auf 65°C) infolge erhöhter Rekombination der e^-/h^+ -Paare ab, sind aber bei Temperaturniedrigung reversibel (Abb. 14.1. a,b). Bei Cu(OAc)_2 -Lösungen findet unter Stickstoff und Sauerstoff eine Kupferabscheidung statt, die einen Verlust der Photoaktivität zur Folge hat (Abb. 14.1. c,d). Bei Temperaturniedrigung tritt keine Photoaktivität mehr auf. Die TiO_2 -Elektrode ist durch die Cu° -Deckschicht photochemisch inaktiv geworden, da die Photonen die TiO_2 -Oberfläche nicht mehr erreichen können. Deswegen werden auch aus Sauerstoff keine O_2^- -Ionen mehr gebildet, die das abgeschiedene Kupfer reoxidieren konnten (Abb. 14.1. d). Ein Vergleich mit Photopotentialmessungen in " H_2O " zeigt (Abb. 14.1. e,f), daß bei Anwesenheit von Cu^{2+} -Ionen (CuSO_4 oder CuCl_2 , Abb. 14.1. a,b) die Photospannungen durch Temperaturerhöhung weniger absinken. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil der photochemisch erzeugten Elektronen durch Cu^{2+} abgefangen werden und so die Rekombinationsrate geringer ist. Reduzierte Kupferspezies werden dann von den Defektelektroden des TiO_2 sofort wieder reoxidiert (Reaktionen 1. und 2., S. 195).

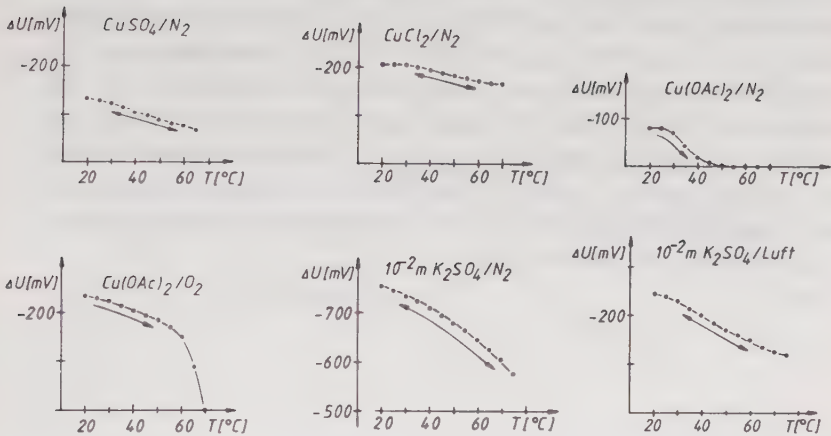


Abb. 14.1. Temperaturabhängigkeit der Photospannungen (ΔU) von TiO_2 in verschiedenen Elektrolyten

14.2. Strom-Potentialmessungen

10^{-1} m CuSO_4 unter Stickstoff

Die Strom-Potentialkurven einer TiO_2 -Elektrode in 0.1 m CuSO_4 -Lösung (pH 4,3) zeigen im Dunkeln eine Abhängigkeit von der Anzahl der Messungen. Die Kurven $I_d(1)$ bis $I_d(3)$ (Abb. 14.2.) wurden ohne intermediäre Bestrahlung nacheinander aufgenommen. Bei der ersten Dunkelkurve sind im Bereich um $+180 \text{ mV}$ und $+900 \text{ mV}$ zwei anodische Stromspitzen zu beobachten, die bei weiteren Messungen nicht mehr auftreten (Anstieg des anodischen Dunkelstrom über den gesamten Meßbereich, $I_d(2 - 4)$). Bereits nach der ersten Messung im Dunkeln ist an der Platin-Gegenelektrode eine Kupferabscheidung zu bemerken, so daß man im Endeffekt gegen eine Pt/Cu -Elektrode mißt. Bei Verwendung einer "neuen" Platinelektrode (Cu^0 mechanisch entfernt) treten die Maxima bei der ersten Messung allerdings wieder auf. Das Dunkelpotential der TiO_2 -Elektrode verschiebt sich mit der Anzahl der Messungen zu negativeren Werten. Dies dürfte auf die Cu^0 -Abscheidung zurückzuführen sein. Die Konzentration an Cu^{2+} sinkt und damit verschiebt sich $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ zu negativeren Werten ($E = 98 + 58/2 \log(\text{Cu}^{2+})$ (mV/SCE)). Durch die Reduktion von Cu^{2+} an der Platinelektrode werden bereits

im Dunkeln Elektronen vom TiO_2 abgezogen. Der ab $U < +100$ mV stark fließende kathodische Dunkelstrom dürfte auf die Reduktion von Cu^{2+} am TiO_2 zurückzuführen sein, da bei diesem Potential eine H^+ -Reduktion nicht möglich ist ($E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = -496$ mV/SCE bei pH 4,3). Es ist denkbar, daß während der Aufnahme der Dunkelkurve (in Richtung anodischer Polarisation) das bei $U < +100$ mV reduzierte Cu^{2+} bei $U > +100$ mV wieder reoxidiert wird. Dies wäre eine Möglichkeit, den anodischen Stromfluß zu erklären. Cyclische Messungen in CuSO_4 - oder $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösungen (s. Abb. 14.7.) unterstreichen diese Annahme, da dort bei Aufnahme der Dunkelkurven in Richtung kathodischer Polarisation keine anodischen Dunkelströme auftreten.

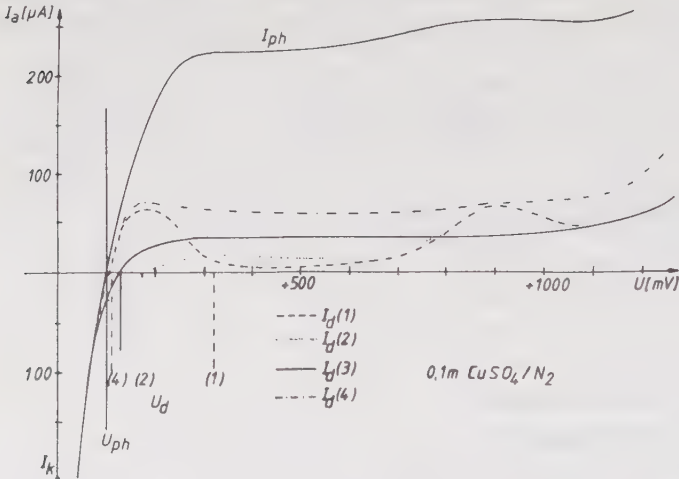


Abb. 14.2. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff
Elektrolyt: 0,1m CuSO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec; $I_d(1) - I_d(4)$: Änderung der Dunkelstromkurve
 $I_d(1) - I_d(4)$: Änderung der Dunkelstromkurve (mehrere Durchgänge ohne intermediäre Bestrahlung)

Bei Belichtung erhält man eine Photokurve, die einen anodischen Photostrom von ca. $-225 \mu\text{A}$ aufweist.

Die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen zeigen einen partiellen anodischen Photostrom von $-190 \mu\text{A}$, der bei $U > +50$ mV einsetzt. Es treten keine ausgeprägten Transienten bei Belichtungsbeginn oder Belichtungsende auf, lediglich eine Gleichgewichtseinstellung ist zu beobachten (Dauer ca. 30 Sekunden). Die fließenden anodischen Dunkelströme betragen $30-55 \mu\text{A}$. Insgesamt wird der partielle anodische Photostrom im Vergleich zu Messungen in " H_2O " stark erhöht:

$$I_{a,p}(\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}) / I_{a,p}(\text{H}_2\text{O}) = 3,8 \quad I_{a,p} = \text{partieller anodischer Photostrom}$$

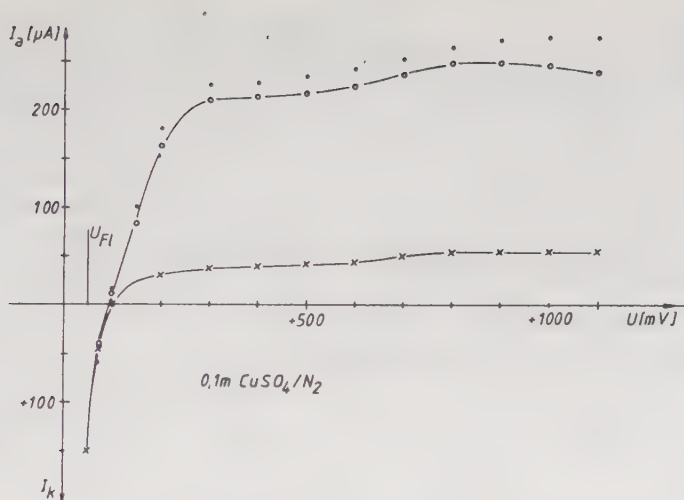


Abb. 14.3. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Stickstoff bei konstantem Potential Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1m CuSO_4 ; ●: maximaler Photostrom

0.1m CuSO_4 unter Sauerstoff

Die Strom-Potentialkurven unter Sauerstoff ähneln den unter Stickstoff gemessenen Kurven. Allerdings ist unter O_2 kein so stark ausgeprägter anodischer Dunkelstrom zu beobachten und sowohl der Kurvenverlauf als auch das Dunkelpotential ändern sich nicht mit der Anzahl der Messungen. Der kathodische Dunkelstrom setzt unter O_2 bei etwas positiveren Potentialen ein ($U < +250$ mV) als unter N_2 . Ohne Cu^{2+} beginnt der kathodische Dunkelstrom bei $U = +257$ mV gegen SCE, s.Kap. 3.2.8.). Das in 0.1m CuSO_4 (pH 4,3) gefundene Potential ($U_{\text{on}}(I_k) = +250$ mV) stimmt gut mit diesem Wert überein. Der kathodische Dunkelstrom fließt aber erst bei $U < +125$ mV verstärkt. Wenn es sich um eine reine O_2 -Reduktion handeln würde, müßte bereits bei $U < +250$ mV ein starker kathodischer Dunkelstrom fließen. Man kann also davon ausgehen, daß zumindest eine Konkurrenz zwischen der O_2 - und Cu^{2+} -Dunkelreaktion stattfindet. Bei Belichtung fließt ein anodischer Dunkelstrom von ca. $-200 \mu\text{A}$. Die Photokurve entspricht weitgehend der unter N_2 aufgenommenen Kurve. Die $(I/t)_U$ -Einzelmessungen zeigen einen partiellen anodischen Photostrom von $-190 \mu\text{A}$ der bei $+75$ mV beginnt.

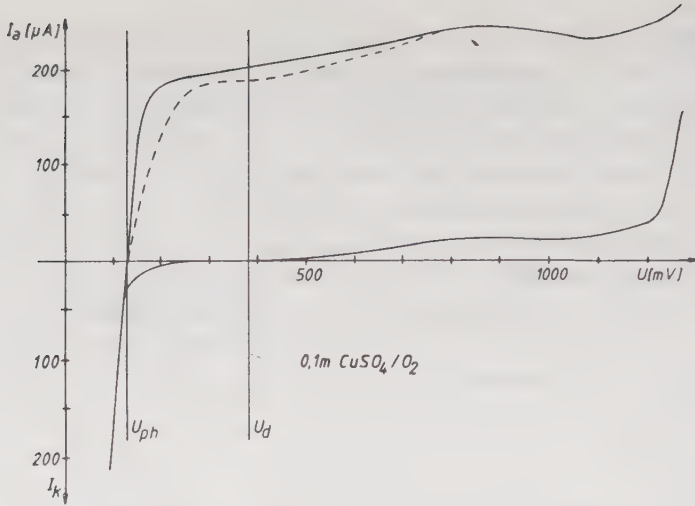


Abb. 14.4. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0,1m CuSO_4 ; Vorschub: 1 mV/sec; ---1. Photokurve

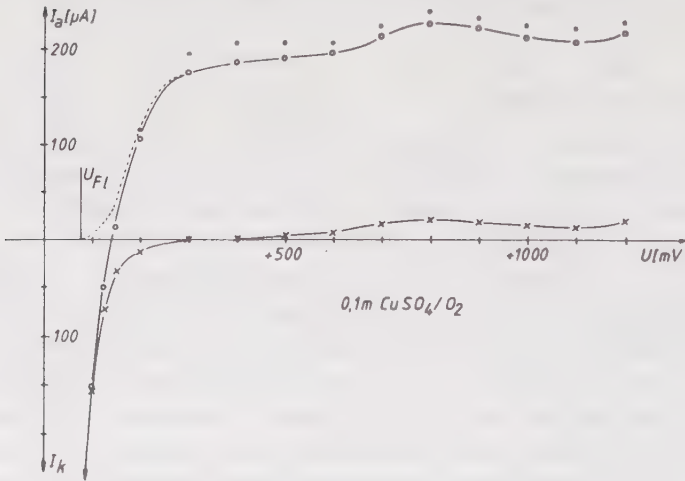
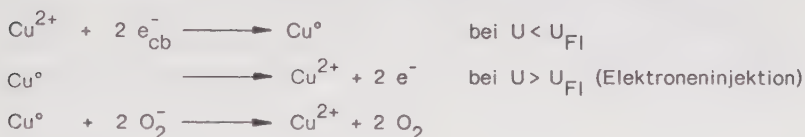


Abb. 14.5. Strommessung mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff bei konstantem Potential
Einzelwerte $(I/t)_U$; Elektrolyt: 0,1m CuSO_4 ; o: maximaler Photostrom

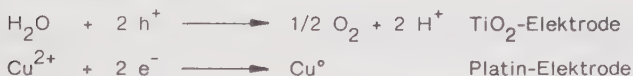
Aus dem Beginn der partiellen anodischen Photoströme unter N_2 und O_2 kann man schließen, daß das Flachbandpotential von TiO_2 im Bereich von +50 mV liegt und von der Atmosphäre weitgehend unabhängig ist. Bei Potentialen $U < U_{F1}$ wird Cu^{2+} reduziert (unter Sauerstoff auch O_2 -Reduktion). Bei $U > U_{F1}$ findet unter Stickstoff vermutlich eine Reoxidation des gebildeten Kupfers

statt. Die dabei auftretende Elektroneninjektion ins Leitungsband bedingt den anodischen Dunkelstrom. Unter Sauerstoff sind die anodischen Dunkelströme geringer. Dies dürfte auf die Bildung von O_2^- zurückzuführen sein, das in der Lage ist Cu^0 zu reoxidieren. Außerdem ist die Cu^0 -Bildung unter Sauerstoff geringer (Konkurrenz zwischen O_2^- - und Cu^{2+} -Reduktion). Bei Aufnahme cyclischer Strom-Potentialkurven in $CuSO_4$ -Lösung unter Sauerstoff treten in Richtung kathodischer Polarisation keine anodischen Dunkelströme im Bereich $U > +400$ mV auf, da wahrscheinlich am TiO_2 gebildetes Cu^0 bereits vollständig reoxidiert ist. Bei Belichtung findet sowohl unter Stickstoff als auch unter Sauerstoff eine Kupferabscheidung an der Platin-Gegenelektrode statt, verbunden mit einer O_2^- -Entwicklung an der TiO_2 -Anode.

Dunkelreaktionen



Photoreaktionen



0.1m $Cu(OAc)_2$ unter Sauerstoff

Die erste Dunkelkurve von TiO_2 in 0.1m $Cu(OAc)_2$ (pH 6,1) unter O_2 zeigt wie bei Messungen in $CuSO_4$ unter N_2 zwei anodische Strommaxima (+270/940 mV). Es findet eine Kupferabscheidung an der Platin-Gegenelektrode statt. Weitere Dunkelkurven zeigen einen kathodischen Dunkelstrom ab $U < +250$ mV und einen anodischen Dunkelstrom ab $U > +300$ mV, der ab $U > +1000$ mV steil ansteigt. Parallel zur Änderung der Dunkelkurve findet eine Verschiebung des Dunkelpotentials zu negativeren Werten statt. Der Beginn des kathodischen Dunkelstroms liegt im gleichen Potentialbereich wie bei Messungen im System $HOAc/OAc^-$ beim entsprechenden pH-Wert (s. Kap. 6.2.3.). Ebenso entspricht der Bereich des steilen Anstiegs vom anodischen Dunkelstrom den in $HOAc/OAc^-$ gemachten Beobachtungen. Nach der 1. Messung verändern sich die Dunkelkurven nicht weiter. Der ab $U > +300$ mV fließende anodische Dunkelstrom scheint auf einer Reoxidation des vorher abgeschiedenen Kupfers zu beruhen (s. cyclische Messungen). Bei Belichtung fließt ein anodischer Photostrom von ca. $-125 \mu A$ (gleiche Größenordnung wie im System $HOAc/OAc^-$). Im System $HOAc/OAc^-$ wirkt Acetat

als Lochfänger und erhöht dadurch den anodischen Photostrom im Vergleich zu Messungen in "H₂O". Die gleichzeitige Anwesenheit von Cu²⁺ scheint die Photoströme nicht weiter zu beeinflussen.

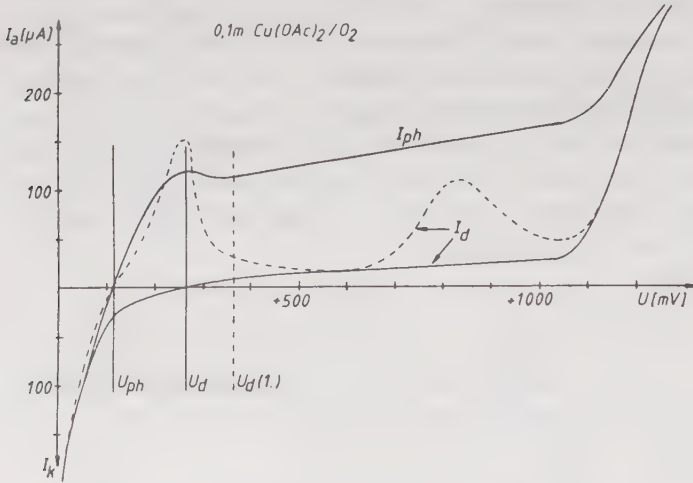


Abb. 14.6. Strom-Potentialkurven von TiO₂ mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0,1m Cu(OAc)₂; Vorschub: 2,5 mV/sec; ---: 1. Dunkelstromkurve

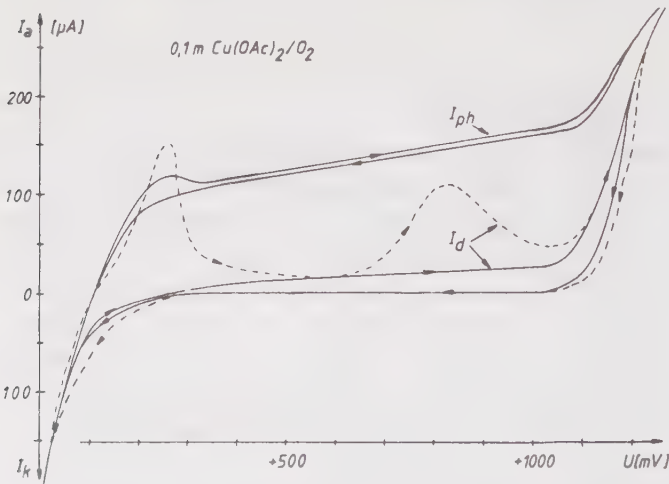


Abb. 14.7. Strom-Potentialkurven von TiO₂ (cyclische Messung) mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: 0,1m Cu(OAc)₂; Vorschub: 2,5 mV/sec (Elektrolyt nicht gerührt); ---: 1. Dunkelkurve

Cyclische Messungen zeigen bei Aufnahme der 1. Dunkelkurve in Richtung kathodischer Polarisation im Bereich +1000 > U > +100 mV keine anodischen Photoströme und auch nicht bei Aufnahme weiterer Dunkelkurven. Der kathodische

Dunkelstrom setzt ab der 2. Messung in beiden Richtungen bei ungefähr dem gleichen Potential ein. Es ist wahrscheinlich, daß bei Aufnahme der I/U-Kurve in Richtung anodischer Polarisation das bei $U < +250$ mV am TiO_2 abgeschiedene Kupfer vollständig reoxidiert wird, so daß bei der I/U-Kurve in Richtung kathodischer Polarisation kein Cu^0 vorliegt, das einen anodischen Dunkelstrom erzeugen könnte. Die Photokurven stimmen bei cyclischen Messungen in ihrem Verlauf weitgehend überein.

14.3. Untersuchungen im System $\text{Cu}^{2+}/\text{ClCH}_2\text{COOH}$ unter Sauerstoff

Da bei Versuchen mit TiO_2 -Suspensionen unter O_2 -Atmosphäre sowohl der Zusatz von Cu^{2+} -Ionen (64) als auch eine Vorbelegung des TiO_2 mit Cu^{2+} (s. Kap. 16.1.5.1.) eine Steigerung der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH zur Folge hat, wurden photoelektrochemische Untersuchungen in einem Elektrolytgemisch von ClCH_2COOH (0.1m) und CuSO_4 (10^{-3} m) durchgeführt, um festzustellen, inwieweit Cu^{2+} -Ionen eine Veränderung des Potential- und Strompotentialverhaltens der TiO_2 -Elektrode bedingen.

Potentialmessungen

Elektrolyt	pH	U_d (mV)	U_{ph} (mV)	ΔU (mV)
ClCH_2COOH (0.1m)	1,9	+575	+375	-250
CuSO_4 (0.1m)	4,3	+380	+130	-250
$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CuSO}_4$ (0.1/ 10^{-3} m)	1,9	+595	+120	-475

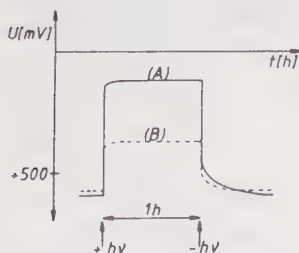
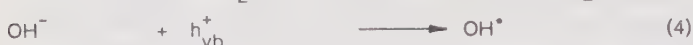
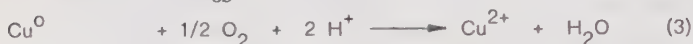
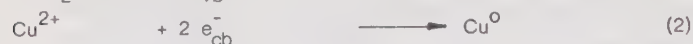
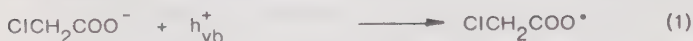


Abb. 14.B. Potentialänderung von TiO_2 durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Sauerstoff
Elektrolyt: A.: 10^{-1} m $\text{ClCH}_2\text{COOH}/10^{-3}$ m CuSO_4 ; B.: 10^{-1} m ClCH_2COOH

Der Zusatz von Cu^{2+} -Ionen bedingt also nahezu eine Verdoppelung der Photospannung ΔU . Der erreichte Wert von $\Delta U = -475$ mV ist weitaus höher als sämtliche anderen unter Sauerstoff gemessenen Potentialdifferenzen (s. Kap.7.2.). Der Zusatz von Säure (H_2SO_4) zu einer CuSO_4 -Lösung (pH 2.0) hat keine Erhöhung der Photospannung zur Folge ($\Delta U = -240$ mV). Somit muß die verstärkte Photoaktivität nicht auf der pH-Änderung sondern auf der Kombination von

Cu^{2+} -Ionen (Elektronenfänger) und $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Ionen (Lochfänger) beruhen. Nach den Bestrahlungen in $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CuSO}_4$ -Lösung ist wie in CuSO_4 -Lösungen keine Abscheidung von elementarem Kupfer am TiO_2 festzustellen. Bei den von Bard (71) durchgeführten photochemischen Experimenten an TiO_2 -Suspensionen unter Stickstoff findet die Photokolbe-Reaktion von CH_3COOH und eine Cu^0 -Abscheidung am TiO_2 statt. Der vorgeschlagene Mechanismus (Reduktion von Cu^{2+} durch e_{cb}^- und Oxidation von CH_3COO^- durch h_{vb}^+) ist auch bei $\text{Cu}^{2+}/\text{ClCH}_2\text{COOH}$ -Mischungen wahrscheinlich. Das reduzierte Kupfer wird allerdings unter O_2 -Atmosphäre sofort reoxidiert. Somit ergibt sich folgender Mechanismus:



Die Reaktionen (4) und (5) stellen Konkurrenzreaktionen zu (1) und (2) dar. Da $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ein besserer Lochfänger ist als OH^- (höhere anodische Photoströme; s. Kap. 6.3.-6.5.), findet die OH^- -Oxidation kaum statt. Auch scheint es so, als ob der Einfluß von Sauerstoff auf das Potentialverhalten von TiO_2 durch Cu^{2+} -Ionen verringert wird. Es ist möglich, daß Cu^{2+} -Ionen bevorzugt am TiO_2 reagieren. Das Potential der Elektrode wird dann nicht wie unter Sauerstoff bei $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ (+322 mV/SCE bei pH 2) sondern bei $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)$ (+98 mV/SCE) festgehalten. Sauerstoff greift dann nur als Oxidationsmittel für Cu^0 in die Reaktion ein.

Strom-Potentialmessungen

Bei Aufnahme von Strom-Potentialkurven an einer Platin-Arbeits Elektrode in ClCH_2COOH macht sich die Anwesenheit von Cu^{2+} nicht bemerkbar, man erhält immer den gleichen Kurvenverlauf (s. Abb. 6.25.) Dagegen werden die Strom-Potentialkurven einer TiO_2 -Elektrode im Dunkeln und bei Belichtung durch Cu^{2+} stark beeinflusst.

Auffallend ist das Auftreten eines kathodischen Dunkelstrompeaks im Bereich von $U = +380$ mV. Der eigentliche kathodische Dunkelstrom setzt bei $U < +200$ mV ein, wie es auch in CuSO_4 -Lösungen unter N_2 und O_2 der Fall ist. Der Dunkelstrompeak beginnt bei $U < +500$ mV. Dieses Potential ist identisch mit dem Beginn des kathodischen Dunkelstroms in reiner ClCH_2COOH -Lösung unter

Sauerstoff. Demnach könnte der Peak auf einer teilweise stattfindenden Sauerstoffreduktion beruhen. Zu bemerken ist noch, daß dieser Peak verschwindet, wenn sich die TiO_2 -Elektrode länger in Cu^{2+} -haltiger ClCH_2COOH -Lösung befindet. Es ist möglich, daß durch Cu^{2+} -Adsorption die Oberfläche des TiO_2 derart verändert wird, daß eine Sauerstoffreduktion nicht mehr stattfinden kann. Eventuell sind die dafür entscheidenden Zentren auf der Oberfläche blockiert. Bei Belichtung fließt ein sehr hoher anodischer Photostrom von ca. $-300 \mu\text{A}$ und an der Platin-Gegenelektrode findet eine Cu^0 -Abscheidung statt. Die Höhe des anodischen Photostroms ist unabhängig von der Standzeit der Elektrode im Elektrolyten. Der Photostrom ist höher als in reinen ClCH_2COOH - oder CuSO_4 -Lösungen unter Sauerstoff. Die durch Belichtung entstehenden Elektronen fließen zur Platin-Gegenelektrode wo sie reduzierend wirken. $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ wird am TiO_2 durch Defektelektronen oxidiert. Durch diese gute Trennung der e^-/h^+ -Paare, verbunden mit der leichteren Oxidierbarkeit von $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ (s. Kap.6.4.), ist ein hoher anodischer Stromfluß möglich. Cu^{2+} -Ionen scheinen also einerseits die O_2 -Reduktion an TiO_2 zu unterdrücken und andererseits die photochemisch gebildeten Elektronen abzufangen. Bei offenem Stromkreis wird wahrscheinlich Cu^{2+} am TiO_2 reduziert und durch O_2 reoxidiert, während bei geschlossenem Stromkreis die Reduktion an der Platin-Gegenelektrode stattfindet. Beide Reaktionen entsprechen einer Entfernung der Elektronen aus dem Leitungsband des TiO_2 , was eine Verminderung der Rekombinationsrate bedeutet.

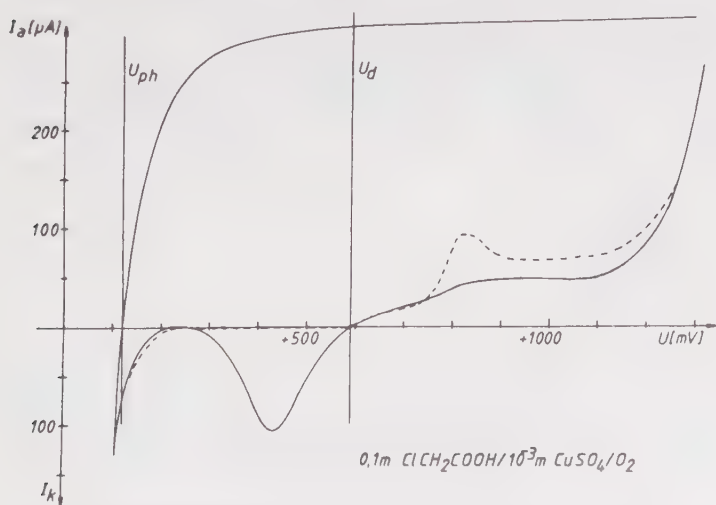


Abb. 14.9. Strom-Potentialkurven von TiO_2 mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: $0,1\text{m ClCH}_2\text{COOH} / 10^{-3}\text{m CuSO}_4$; Vorschub: 1 mV/sec

---: Dunkelstromkurve nach 16 Stunden ohne intermediäre Bestrahlung

Die Erhöhung des anodischen Photostroms könnte auch daran liegen, daß Cu^{2+} am TiO_2 in Gegenwart von Cl^- (Cl^- -Bildung bei photochemischer Zersetzung von ClCH_2COOH , s. Kap. 16.) zu Cu^+ reduziert wird, das wiederum in der Lage ist, mit am TiO_2 gebildeten H_2O_2 (durch OH^- -Oxidation und/oder O_2 -Reduktion) eine "Fenton-Reaktion" einzugehen unter Bildung weiterer $\text{OH}^\bullet$ -Radikale, die zusätzlich oxidierend wirken ($\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$; (97)). Bei Messungen in reiner ClCH_2COOH (s. Kap. 6.3.) wurde vermutet, daß die Stromerhöhung im Vergleich zu Messungen in " H_2O " auf der Elektroneninjektion ins Leitungsband über oxidierte $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Spezies beruht ($\text{ClCH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ClCH}_2\text{OH} + \text{e}^- + \text{H}^+$). Die Konzentration dieser oxidierten $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Spezies wird durch zusätzliche Erhöhung der Hydroxylradikal-Konzentration vergrößert. Bei offenem Stromkreis führt dies zu einer weiteren Erhöhung der Elektronenkonzentration im Valenzband (höhere Photospannung), bei geschlossenem Stromkreis zur weiteren Erhöhung des anodischen Photostroms.

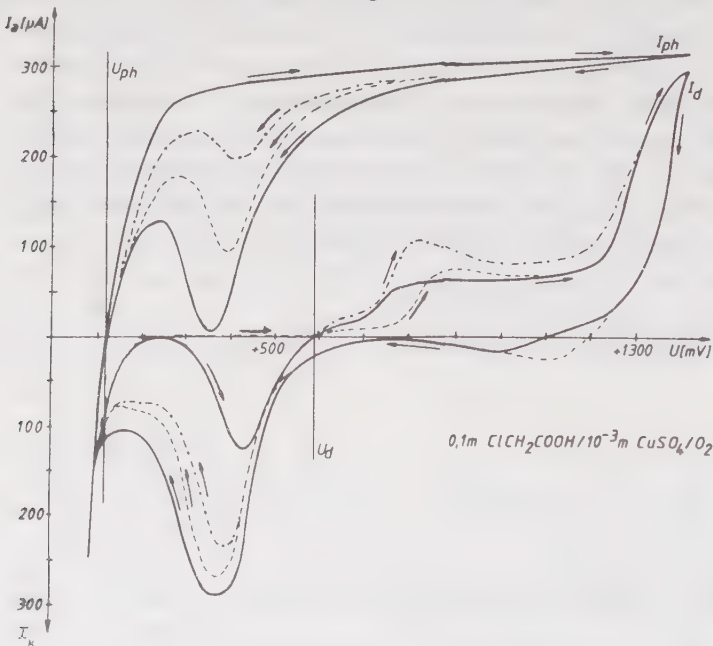


Abb. 14.10. Strom-Potentialkurven von TiO_2 (cyclische Messung) mit und ohne Bestrahlung unter Sauerstoff
Elektrolyt: $0.1\text{M ClCH}_2\text{COOH} / 10^{-3}\text{M CuSO}_4$; Vorschub: $2,5\text{ mV/sec}$ (nicht gerührt)
—: 1. Messung; ---: Messung nach 16 Stunden; - · - · -: Messung nach 18 Stunden mit intermediärer Belichtung

Die cyclischen Messungen ohne Belichtung zeigen in Richtung kathodischer Polarisation ein stark ausgeprägtes kathodisches Strommaximum bei ca. $+350\text{ mV}$.

Dieser Strompeak bleibt auch bei wiederholten Messungen erhalten. Es ist wahrscheinlich, daß es sich um die Reaktion einer Spezies handelt, die während der Aufnahme in Richtung anodischer Polarisation gebildet wird. Da der gemessene Potentialbereich eine starke Dunkeloxidationsreaktion mit einschließt ($U > +1100$ mV), ist es denkbar, daß es sich um eine Reaktion mit dort gebildeten Spezies handelt. Dieser kathodische Strompeak tritt bei cyclischen Messungen in $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, CuSO_4 , ClCH_2COOH und NaOAc unter O_2 nicht auf. Es muß sich also um eine Spezies handeln, die nur bei der Kombination " $\text{Cu}^{2+}/\text{ClCH}_2\text{COOH}$ " gebildet werden kann. Da ClCH_2COOH unter Bildung von Cl^- zersetzt wird, liegt der Verdacht nahe, daß es sich um die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ handelt, das sich dann durch Chloridionen stabilisieren läßt. Nach Bestrahlungen in " $\text{TiO}_2/\text{Cu}_{\text{ads}}^{2+}/\text{ClCH}_2\text{COOH}$ "-Suspensionen kann kein Cu^{2+} in der Lösung nachgewiesen werden, (s. Kap. 16.5.1.), das bei pH 1,9 (0,1m ClCH_2COOH) von der TiO_2 -Oberfläche desorbiert wird. Dies spricht für die Bildung und Stabilisierung von Cu^+ durch Cl^- -Ionen (CuCl auf der TiO_2 -Oberfläche). Von den Potentialen her gesehen müßte die Cu^+ -Konzentration allerdings minimal sein, um den Bereich des kathodischen Strompeaks zu erreichen ($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 89$ mV/SCE; $E^\circ(\text{CuCl}_2/\text{CuCl}) = -105$ (mV/SCE); Verschiebung von E° zu positiveren Potentialen wenn $\{\text{Cu}^{2+}\} \gg \{\text{Cu}^+\}$). Da die Konzentration an Cu^+ über CuCl_s sehr gering ist ($K_L = 1,72 \cdot 10^{-7}$), kann man davon ausgehen, daß diese Bedingung - $\{\text{Cu}^{2+}\} \gg \{\text{Cu}^+\}$ - erfüllt ist. Die cyclischen Messungen bei Belichtung weisen im gleichen Potentialbereich ($U \sim +350$ mV) eine Abnahme des anodischen Photostroms auf. Es dürfte sich um den Einfluß des kathodischen Dunkelstroms handeln, der diesen Peak bedingt. Betrachtet man die partiellen anodischen Photoströme (= Differenz zwischen Photostrom und Dunkelstrom), so bleiben diese in beiden Polarisationsrichtungen nahezu gleich.

15. Adsorptionen aus wässriger Lösung an TiO_2

15.1. Adsorption von ClCH_2COOH

Im Zusammenhang mit den photochemischen und photoelektrochemischen Experimenten wurde die Adsorption von ClCH_2COOH an TiO_2 (P 25 V) untersucht. Es ist anzunehmen, daß das Chloracetatanion ähnlich wie das Acetatanion im Austausch gegen die basischen Oberflächen-Hydroxylgruppen des TiO_2 als Carboxylatanion adsorbiert wird (37). Da aber stärkere einbasige Säuren schlechter adsorbiert werden ($\text{pK}_s(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = 2,8$; $\text{pK}_s(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,55$), ist zu erwarten, daß die Umsetzung mit $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ zu niedrigeren Adsorptionswerten führt (Adsorption von CH_3COO^- : Maximalwert $191 \mu\text{mol/g TiO}_2$ (37)).

15.1.1. Experimentelles

Zur Adsorption von $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ an TiO_2 wurde jeweils 1 g TiO_2 mit 50 ml ClCH_2COOH -Lösung unterschiedlicher Konzentration versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß geschüttelt. Danach wurden die Suspensionen zentrifugiert und in der überstehenden Lösung die ClCH_2COOH -Konzentration bestimmt. Aus der Differenz der ClCH_2COOH -Konzentration vor und nach Umsetzung mit TiO_2 ergab sich die Menge an adsorbiertem Chloracetat. Die ClCH_2COOH -Bestimmung wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden durchgeführt.

I. Acidimetrische Titration mit 0,1n NaOH und Phenolrot als Indikator. Der Fehlerbereich bei Titrations derselben Lösung lag bei ungefähr 0,5% und die Adsorptionsangaben haben einen Fehlerbereich von $4,0 \pm 2,8\%$. Pro Lösung wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Da diese Methode eine indirekte Bestimmung von $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ darstellt (Annahme: Menge an freigesetzten OH^- -Ionen entspricht Menge an adsorbierten ClCH_2COOH -Ionen) wurde eine zweite, direkte Bestimmung von ClCH_2COOH durchgeführt.

II. Zersetzung von ClCH_2COOH mit NaOH und potentiometrische Titration des freigesetzten Chlorids mit AgNO_3 . Wie sich bei Vorversuchen ergab, ist die Zersetzung von ClCH_2COOH mit NaOH eine Reaktion 1. Ordnung. Die Proben wurden mit NaOH versetzt und unterschiedlich lange unter Rückfluß gekocht (0,25 h bis 17 h). Bei einem Mischungsverhältnis von 10 ml 1n NaOH/50 ml 0,1m Monochloressigsäure (A.) und 20 ml 1n NaOH/50 ml 0,1m ClCH_2COOH (B.) ergab sich folgende Abhängigkeit der freigesetzten Cl^- -Menge von der Reaktionszeit t.

$x = a (1 - \exp(-kt))$ Mischungsverhältnis A.: $k = 0,409$

 Mischungsverhältnis B.: $k = 1,881$

x : Cl^- -Menge nach Reaktionszeit t; a: Cl^- -Menge bei quantitativer Zersetzung

Der Faktor k wurde durch Auftragung von $\ln(a/(a-x))$ gegen die Zeit bestimmt. Da bei der niedrigeren NaOH-Konzentration (A.) erst nach ca. 16 Stunden Reaktionszeit eine vollständige Zersetzung von ClCH_2COOH vorliegt, wurden bei den Konzentrationsbestimmungen innerhalb der Adsorptionsreihe 20 ml der zu bestimmenden Lösung mit 10 ml 1n NaOH versetzt und 3-4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Lösungen wurden diese auf 100 ml aufgefüllt und der Chloridgehalt nach Ansäuern der Proben mit H_2SO_4 durch potentiometrische Titration mit AgNO_3 bestimmt. Pro Probe wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Der Fehlerbereich der sich ergebenden Adsorptionswerte liegt bei $3,7 \pm 0,9\%$.

15.1.2. Ergebnisse

Bei Umsetzung von TiO_2 mit wässrigen ClCH_2COOH -Lösungen liegt der Sättigungswert der Adsorption bei ungefähr $114 \mu\text{mol ClCH}_2\text{COO}^-/\text{g TiO}_2$. Dieser Wert wurde nach dem Langmuir'schen Adsorptionsmodell berechnet, das bei der Adsorption gültig zu sein scheint, da sich bei Auftragung des Quotienten "Gleichgewichtskonzentration/adsorbierte Menge" (c/x) gegen die Gleichgewichtskonzentration (c) eine lineare Abhängigkeit ergibt, aus der sich die Adsorptionskonstante k und die in monomolekularer Schicht adsorbierte Menge (x_m) ermitteln läßt.

$$x = x_m (kc/(1 + kc))$$

Langmuir-Gleichung

c : Endkonzentration; x : adsorbierte Menge bei c ;

k : Adsorptionskonstante; x_m : in monomolekularer Schicht adsorbierte Menge

$$\frac{c}{x} = \frac{1}{k \cdot x_m} + \frac{1}{x_m} c = \frac{1}{0,0034 \cdot 114} + \frac{1}{114} c \quad R = 0,9948$$

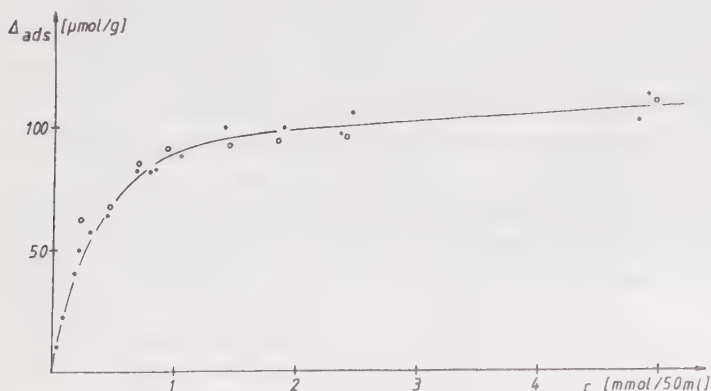


Abb. 15.1. Adsorption von $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ an TiO_2

c : Endkonzentration; $\circ$: acidimetrische Bestimmung; $\bullet$: Bestimmung über Zersetzung

Adsorption von ClCH_2COOH an TiO_2 (P. 25 V)

Ausgangskonzentration		Endkonzentration		sorbierte Menge	pH_{vor}	pH_{nach}
$\mu\text{mol ClCH}_2\text{COOH}/50\text{ml}$		$\mu\text{mol ClCH}_2\text{COOH}/50\text{ml}$		$\mu\text{mol ClCH}_2\text{COOH}/\text{g}$		
(I)	(II)	(I)	(II)			
30,0		20,0		10,0		
89,5		67,1		$22,4 \pm 1,4$		
213,0		172,2		$40,8 \pm 4,0$		
254,0		204,3		$49,7 \pm 4,0$	2,725	2,800
	272,0		210,2	$61,8 \pm 2,0$	2,660	2,750
455,0		396,4		$58,6 \pm 1,4$		
504,0		440,3		$63,7 \pm 0,0$	2,540	2,580
	520,0		452,1	$67,9 \pm 2,8$	2,475	2,510
756,3		674,1		$81,9 \pm 1,7$	2,425	2,450
	775,0		689,7	$85,3 \pm 2,0$	2,385	2,405
954,0		872,5		$81,5 \pm 1,8$		
1000,0		917,8		$82,2 \pm 1,7$	2,350	2,375
	1022,0		931,3	$90,0 \pm 3,0$	2,330	2,355
1204,7		1115,3		$89,4 \pm 1,6$		
1506,3		1406,7		$99,6 \pm 2,4$	2,255	2,270
	1531,3		1439,3	$92,0 \pm 3,8$	2,225	2,240
1994,8		1893,1		$101,7 \pm 5,6$	2,190	2,205
	2033,0		1940,0	$93,0 \pm 2,9$	2,140	2,155
2457,0		2358,6		$98,4 \pm 5,3$		
2510,8		2406,3		$104,5 \pm 4,4$	2,135	2,140
	2541,0		2445,9	$95,1 \pm 5,2$	2,085	2,100
4915,3		4812,9		$102,4 \pm 6,4$		
5023,0		4909,6		$113,4 \pm 6,2$	1,960	1,970
	5092,0		4982,5	$109,5 \pm 4,2$	1,895	1,900

(I): acidimetrische Bestimmung; (II): Bestimmung über ClCH_2COOH -Zersetzung

Die Abnahme der H^+ -Konzentration durch Adsorption von $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ spricht für den angenommenen Austausch der basischen Oberflächen-Hydroxylgruppen gegen Chloracetationen.

Wie aus der Tabelle und der Zeichnung zu entnehmen ist, liefern die unterschiedlichen ClCH_2COOH -Bestimmungsmethoden das gleiche Ergebnis.

Nach Umsetzung von ClCH_2COOH mit 1 g TiO_2 findet man im Durchschnitt 11-15 $\mu\text{mol Cl}^-$ in der Lösung, was der Cl^- -Verunreinigung des verwendeten TiO_2 entspricht. Dieser Chloridwert wurde bei der ClCH_2COOH -Bestimmung durch Umsetzung mit NaOH nach erfolgter Adsorption berücksichtigt.

Desorptionsversuche (Schütteln der getrockneten und fein zerriebenen Proben mit 50 ml destilliertem Wasser, 24 Stunden) bei einigen Proben zeigten, daß ein geringer Teil der Chloracetationen desorbierbar ist (ungefähr 20% der adsorbierten Menge). $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ scheint also wie CH_3COO^- relativ fest auf der TiO_2 -Oberfläche gebunden zu werden.

15.2. Adsorption von Fe^{2+} und Fe^{3+} an TiO_2

15.2.1. Experimentelles

Zur Adsorption von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen an TiO_2 wurden jeweils 4 g TiO_2 mit 50 ml Fe^{n+} -haltigen Lösungen (Fe^{3+} : $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; Fe^{2+} : $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) unterschiedlicher Konzentrationen versetzt und unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur 2 Tage geschüttelt. Die pH-Werte der Lösungen wurden mit H_2SO_4 eingestellt. Nach erfolgter Adsorption wurden die Suspensionen zentrifugiert. Der pH-Wert und die Eisenkonzentration der überstehenden Lösung wurden bestimmt. Das TiO_2 wurde mit 50 ml H_2O aufgeschlämmt, erneut zentrifugiert und die im Waschwasser enthaltene Eisenkonzentration gemessen. Die erneute Aufschlammung mit H_2O geschah, um schlecht anhaftende Ionen zu entfernen. Das belegte TiO_2 wurde im Dunkeln an Luft getrocknet und bis zur weiteren Verwendung in photochemischen Experimenten im Dunkeln aufbewahrt. Die adsorbierte Menge ergab sich aus der Differenz der Eisenkonzentration in den Lösungen vor und nach Adsorption. In den Tabellen ist die im Waschwasser enthaltene Eisenmenge in der Endkonzentrationsangabe (EK) enthalten. Die Konzentrationsangaben der Lösungen beziehen sich auf μmol Eisen pro 50 ml und 1 g TiO_2 .

Bestimmung von Fe^{2+} und Fe^{3+}

Eisen wurde photometrisch über die Bildung des rotgefärbten 1,10.-Phenanthrolin- Fe^{2+} -Komplexes bestimmt.

1 ml der jeweiligen Fe^{3+} -Lösung wird auf 10 ml verdünnt und mit einer Spatelspitze NaHSO_3 zu Fe^{2+} reduziert. In einem 10 ml Meßkolben wird 1 ml dieser Lösung mit 1 ml Phenanthrolinlösung (30 mg in 3 ml Methanol) gegeben. Die Meßkolben werden mit Pufferlösung (1,6 ml 97% H_2SO_4 ; 20,4 g Natriumacetat auf 250 ml) aufgefüllt. Die Konzentration des Komplexes wird sofort in 1 cm Küvetten bei 510 nm gegen H_2O photometrisch bestimmt. Aus der Eichgeraden (51), gültig bis zu einem Extinktionswert von 1,61 ergibt sich:

$$\mu\text{mol Fe}^{3+}/10 \text{ ml} = \text{Extinktionswert} \cdot 0,77$$

Die Bestimmung von Fe^{2+} erfolgt - bis auf die Zugabe von NaHSO_3 - analog. Zur Bestimmung von Fe^{2+} in Gegenwart von Fe^{3+} werden Fluoridionen zugesetzt (1ml F^- -Lösung: 500 mg $\text{NH}_4\text{F}/50 \text{ ml H}_2\text{O}$; Entfärbung von $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ durch Bildung von $(\text{FeF}_6)^{3-}$).

15.2.2. Ergebnisse

Adsorption von Fe^{2+}

Die Adsorption von TiO_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ liefert bei pH 2,5 eine maximale Belegung von $33,6 \mu\text{mol Fe}^{2+}/\text{g TiO}_2$. Dieser Wert ergibt sich aus der Anwendung der Langmuir-Gleichung (s. Kap. 15.1.2.).

$$\frac{c}{x} = \frac{1}{0,2631 \cdot 33,6} + \frac{1}{33,6} c \quad R = 0,9968$$

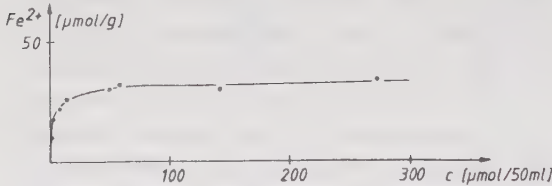


Abb. 15.2. Adsorption von Fe^{2+} an TiO_2 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; c: Endkonzentration an Fe^{2+})

Adsorption von Fe^{2+} an TiO_2 (P 25 V)

AK $\mu\text{mol Fe}^{2+}/50 \text{ ml}$	pH _{vor}	EK $\mu\text{mol Fe}^{2+}/50 \text{ ml}$	pH _{nach}	sorbierte Menge $\mu\text{mol Fe}^{2+}/\text{g TiO}_2$
11,3	2,45	1,2	3,75	$10,1 \pm 0,1$
19,5	2,47	1,4	3,42	$18,1 \pm 0,2$
30,6	2,50	7,7	3,85	$22,9 \pm 1,0$
40,8	2,51	14,0	3,18	$26,8 \pm 0,3$
80,3	2,49	50,7	3,25	$29,6 \pm 0,1$
91,3	2,52	58,3	3,21	$33,0 \pm 1,5$
172,9	2,50	142,3	3,00	$30,6 \pm 2,0$
305,2	2,50	271,2	3,05	$34,0 \pm 1,5$

Adsorptionszeit: 2 Tage; verwendetes Fe^{2+} -Salz: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Die pH-Verschiebung durch Adsorption erfolgt in Richtung geringerer H^+ -Konzentrationen, wobei bei geringerer Adsorption von Fe^{2+} die Verschiebung größer ist als bei höheren Adsorptionswerten. Bei Verwendung einer stark sauren Fe^{2+} -Ausgangslösung (pH 1,0) ist keine Fe^{2+} -Adsorption mehr nachweisbar, der pH-Wert der Lösung liegt aber nach Umsatz mit TiO_2 bei höheren Werten (pH 1,15). Dies deutet darauf hin, daß die pH-Verschiebung durch Anionenadsorption (Austausch von SO_4^{2-} gegen basische OH^- -Gruppen) bedingt ist, wie es auch bei der Adsorption von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ der Fall ist (s. Kap. 15.4.).

Adsorption von Fe^{3+}

Die Maximaladsorption von Fe^{3+} an TiO_2 , die sich bei Auftragung der Adsorptionsisotherme (Abb. 15.3.) ergibt, liegt im Bereich von $115 \mu\text{mol Fe}^{3+}/\text{g TiO}_2$ und ist damit 3,5 mal höher als die Adsorption von Fe^{2+} . Da Fe^{3+} bei pH 2,5 schon weitgehend in hydrolysierte Form vorliegt, dürfte es sich um eine hydrolytische Adsorption handeln und nicht um die reine Adsorption von Fe^{3+} -Ionen. Die pH-Verschiebung der Lösungen durch Adsorption erfolgt bei geringer

Eisenadsorption zu größeren pH-Werten. Dagegen nimmt bei mittleren bis maximalen Adsorptionswerten die H^+ -Konzentration der Lösung zu. Es ist möglich, daß die Adsorption über einen Austausch gegen die Protonen der sauren OH-Gruppen stattfindet. Erst bei hohen Adsorptionswerten macht sich dies bei pH-Messungen bemerkbar, während bei niedrigen Werten die Anionenadsorption die pH-Änderung der Lösung bestimmen dürfte.

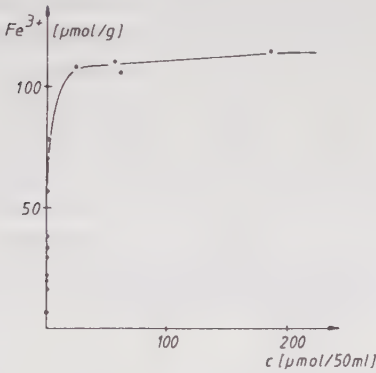


Abb.15.3. Adsorption von Fe^{3+} an TiO_2 ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$; c: Endkonzentration an Fe^{3+})

Adsorption von Fe^{3+} an TiO_2 (P 25 V)

AK $\mu mol/50\ ml$	pH _{vor}	EK $\mu mol/50\ ml$	pH _{nach}	sorbierte Menge $\mu mol\ Fe^{3+}/g\ TiO_2$
10,5	2,40	3,9	3,30	$6,6 \pm 0,2$
17,4	2,51	0,7	2,78	$16,7 \pm 3,8$
19,7	2,54	3,6	3,38	$16,1 \pm 0,1$
21,9	2,43	2,0	3,16	$19,9 \pm 0,5$
23,1	2,13	0,7	2,43	$22,4 \pm 0,4$
33,9	2,52	4,0	2,85	$29,9 \pm 0,3$
37,0	2,41	3,2	2,63	$33,8 \pm 0,6$
38,6	2,49	0,8	2,64	$37,8 \pm 0,4$
61,2	2,50	4,2	2,37	$57,0 \pm 0,1$
74,5	2,51	3,2	2,22	$71,3 \pm 0,5$
80,4	2,40	2,6	2,28	$77,8 \pm 0,1$
133,8	2,40	24,6	2,04	$109,2 \pm 2,1$
167,0	2,38	61,0	2,13	$106,0 \pm 1,0$
168,1	2,36	57,2	1,96	$110,9 \pm 2,1$
320,4	2,50	205,4	2,05	$115,0 \pm 1,3$

Adsorptionszeit: 2 Tage ; verwendetes Fe^{3+} -Salz: $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

15.3. Adsorption von CuSO_4

15.3.1. Experimentelles

Zur Adsorption von Cu^{2+} -Ionen an TiO_2 wurden je 50 ml CuSO_4 -Lösung unterschiedlicher Konzentration mit jeweils 4g TiO_2 versetzt und bei Raumtemperatur 7 Tage im Dunkeln geschüttelt. Nach Abzentrifugieren der Lösung wurde das TiO_2 in 50 ml destilliertem H_2O aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert, um nicht adsorbierte Ionen zu entfernen. Die Ausgangs- und Endkonzentrationen (AK und EK in $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ pro g TiO_2) von Cu^{2+} wurden mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) bestimmt. Die Lösungen wurden vor der Adsorption mit H_2SO_4 auf bestimmte pH-Werte eingestellt und nach erfolgter Adsorption wurde der pH-Wert der Lösungen erneut bestimmt (pH-Wert-Bestimmung mit pH-Meter und teilweise durch acidimetrische Titration). Die Sulfationenkonzentration wurde mit Hilfe eines Kationenaustauschers bestimmt. Die Konzentration der entstehenden H_2SO_4 wurde durch acidimetrische Titration mit NaOH ermittelt. Teilweise wurde parallel zur Cu^{2+} -Bestimmung über AAS die Cu^{2+} -Konzentration jodometrisch ermittelt. Die sich dabei ergebenden Werte stimmten gut mit den AAS-Werten überein.

15.3.2. Ergebnisse

Adsorption von Cu^{2+} bei pH 3

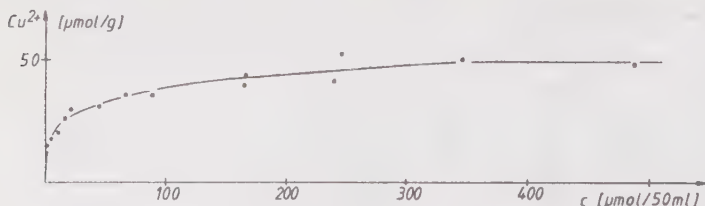


Abb. 15.4. Adsorption von Cu^{2+} ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; pH 3) an TiO_2 (c: Endkonzentration an Cu^{2+})

Adsorption von CuSO_4 an TiO_2

AK $\mu\text{mol Cu}^{2+}/50 \text{ ml}$	EK $\mu\text{mol Cu}^{2+}/50 \text{ ml}$	sorbierte Menge $\mu\text{mol Cu}^{2+}/\text{g TiO}_2$
15,3	0	$15,3 \pm 2,3$
23,6	6,0	$17,6 \pm 0,2$
27,5	8,4	$19,1 \pm 2,6$
44,0	18,0	$26,0 \pm 0,5$
49,1	20,1	$29,0 \pm 0,8$
74,6	43,8	$30,8 \pm 2,5$
101,0	65,4	$35,6 \pm 0,5$
123,9	88,7	$35,2 \pm 5,3$
150,3	106,4	$43,9 \pm 3,6$
204,4	164,8	$39,6 \pm 3,2$
209,3	165,9	$43,4 \pm 3,6$
281,3	240,3	$41,0 \pm 9,7$
298,7	245,1	$53,6 \pm 9,5$
395,2	345,6	$49,6 \pm 5,9$
535,0	487,2	$47,8 \pm 1,8$

Adsorptionszeit: 1 Woche; verwendetes Cu^{2+} -Salz: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Aus der Anwendung der Langmuir'schen Gleichung ergibt sich eine maximale Belegung von $49 \mu\text{mol Cu}^{2+}/\text{g TiO}_2$.

$$\frac{c}{x} = \frac{1}{0,0572 \cdot 49} + \frac{1}{49} c \quad R = 0,9895$$

Die getrockneten TiO_2 -Präparate zeigten eine grünliche Färbung, die sich mit steigenden Adsorptionswerten von Cu^{2+} vertiefte.

Adsorption von Cu^{2+} und SO_4^{2-} bei pH 3

Die parallel zur Cu^{2+} -Adsorption ermittelte SO_4^{2-} -Adsorption liefert bei pH 3 eine maximale Belegung von $60,5 \mu\text{mol/g TiO}_2$.

$$\frac{c}{x} = \frac{1}{0,0699 \cdot 60,5} + \frac{1}{60,5} c \quad R = 0,9958$$

Die Sulfatadsorption bei pH 3 ist also geringfügig höher als die Cu^{2+} -Adsorption.

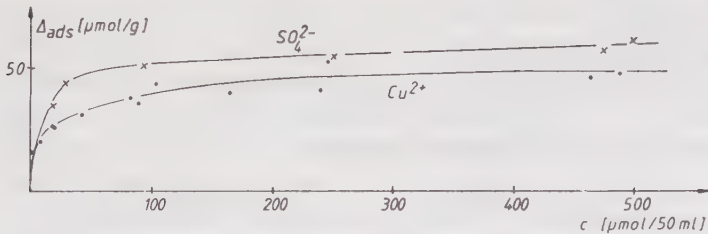


Abb. 15.5. Adsorption von Cu^{2+} und SO_4^{2-} ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; pH 3) an TiO_2 (c: Endkonzentrationen)

Adsorption von Cu^{2+} und SO_4^{2-} an TiO_2 (P 25 V) bei pH 3,0

Ausgangskonzentrationen			Endkonzentrationen			Sorbierte Menge	
Cu^{2+}	SO_4^{2-}	pH	Cu^{2+}	SO_4^{2-}	pH	Cu^{2+}	SO_4^{2-}
$\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$	$\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$		$\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$	$\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$		$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/g}$
15,3	-	3,00	0	-	4,27	$15,3 \pm 2,3$	-
27,5	52,5	3,04	8,4	17,8	4,51	$19,1 \pm 0,2$	$34,7 \pm 4,2$
44,0	-	3,03	18,0	-	4,46	$26,0 \pm 0,5$	-
45,3	71,5	2,98	19,9	28,0	4,34	$25,4 \pm 2,8$	$43,5 \pm 5,3$
74,6	-	3,00	43,8	-	4,30	$30,8 \pm 2,5$	-
119,8	144,8	3,00	82,3	93,7	4,26	$37,5 \pm 3,5$	$51,1 \pm 5,4$
123,9	-	3,00	88,7	-	4,26	$35,2 \pm 3,5$	-
150,3	-	3,04	106,4	-	4,22	$43,6 \pm 3,6$	-
204,4	-	3,00	164,8	-	4,11	$39,6 \pm 3,2$	-
281,3	306,3	3,00	240,3	251,7	4,23	$41,0 \pm 9,7$	$54,6 \pm 7,3$
298,7	-	2,98	245,1	-	4,02	$53,6 \pm 4,5$	-
395,2	-	3,00	345,6	-	4,10	$49,6 \pm 5,9$	-
512,2	533,0	3,08	466,0	476,4	3,80	$46,2 \pm 3,1$	$56,6 \pm 2,2$
535,0	560,0	3,00	487,2	498,0	4,19	$47,8 \pm 1,8$	$61,2 \pm 1,8$

Adsorptionszeit: 1 Woche; verwendetes Salz: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Damit läßt sich auch die pH-Verschiebung ($\Delta\text{pH} > 0$) erklären. Unter der Annahme, daß Sulfationen im Austausch gegen die basischen OH-Gruppen und Cu^{2+} -Ionen im Austausch gegen die sauren OH-Gruppen des TiO_2 adsorbiert werden,

muß bei stärkerer Sulfatadsorption der pH-Wert der Lösungen ansteigen.

Adsorption von Cu^{2+} und SO_4^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Adsorption von Cu^{2+} und SO_4^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt den erwarteten Verlauf. Bei höheren H^+ -Konzentrationen ist die Anionenadsorption durch Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes bevorzugt, während die Kationenadsorption an den sauren Zentren des TiO_2 verringert und ab $\text{pH} < 2,5$ ganz verhindert wird.

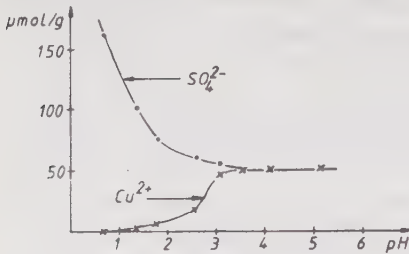


Abb. 15.6. Adsorption von Cu^{2+} und SO_4^{2-} ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Adsorption von CuSO_4 an TiO_2 (P 25 V) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Ausgangskonzentrationen			Endkonzentrationen			sorbierte Menge	
Cu^{2+}	SO_4^{2-}	pH	Cu^{2+}	SO_4^{2-}	pH	Cu^{2+}	SO_4^{2-}
$\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$	$\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$		$\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$	$\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$		$\mu\text{mol}/\text{g}$	$\mu\text{mol}/\text{g}$
512,0	5263,6	0,72	511,8	5101,0	0,74	0	$162,6 \pm 8,8$
551,5	1577,5	1,40	547,5	1475,5	1,43	$4,0 \pm 1,4$	$102,0 \pm 9,4$
520,0	901,4	1,78	510,5	825,4	1,88	$9,5 \pm 2,7$	$76,0 \pm 3,1$
516,0	581,0	2,59	497,7	520,9	3,52	$18,3 \pm 3,0$	$60,1 \pm 3,8$
512,2	533,0	3,08	466,0	476,4	3,80	$46,2 \pm 3,1$	$56,6 \pm 2,2$
506,1	513,0	3,56	456,4	462,5	4,09	$49,6 \pm 0,8$	$50,0 \pm 0,8$
512,3	514,2	4,12	461,4	463,0	4,19	$50,0 \pm 3,1$	$51,2 \pm 3,1$
522,8	523,0	5,15	469,8	470,5	4,55	$53,0 \pm 1,6$	$52,5 \pm 1,6$

Adsorptionszeit: 1 Woche; verwendetes Salz: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Die maximale Sulfationenadsorption aus $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen liegt bei $205 \mu\text{mol}/\text{g}$ TiO_2 (Auswertung mit Hilfe der Langmuir-Gleichung).

$$\frac{c}{x} = 6,6826 + \frac{1}{205} c \quad R = 0,9992$$

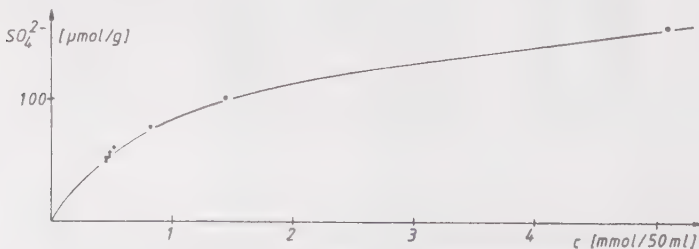


Abb. 15.7. Adsorption von SO_4^{2-} ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}^{2+}$) an TiO_2 (c: Endkonzentration an SO_4^{2-})

15.4. Adsorption von Iodid, Iod und Triiodid an TiO_2

15.4.1. Experimentelles

Iodid-Adsorption

Je 1g TiO_2 wurden mit 50 ml NaI-Lösung unterschiedlicher Konzentration versetzt und 41h unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Abzentrifugieren des TiO_2 wurde der Iodidgehalt der überstehenden Lösung bestimmt. Die Iodidbestimmung erfolgte über Oxidation von I^- mit NO_2^-/H^+ zu I_2 , Zerstörung des überschüssigen NO_2^- mit Harnstoff, Zusatz von I^- zu Bildung von I_3^- und Titration von I_3^- mit Thiosulfat-Lösung unter CO_2 -Schutzgasatmosphäre und Stärke als Indikator.

Iod-Adsorption

Eine I_2 -Lösung bekannter Konzentration (hergestellt durch Lösung von I_2 in H_2O , 50 μmol I_2 /50 ml) wurde mit unterschiedlichen Mengen TiO_2 (100 bis 2000mg) versetzt und 48 h im Dunkeln bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufstellung einer Adsorptionsisotherme ist die Verwendung einer konstanten Ausgangskonzentration und unterschiedlicher Mengen TiO_2 nötig, da die maximale I_2 -Konzentration in wässrigen Lösungen sehr gering ist und dadurch keine genügend hohen Ausgangskonzentrationen erreichbar sind.

Die Adsorption erfolgte in Glasgefäßen (100 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen). Die sonst bei Adsorptionen verwendeten Polyäthylen-Schraubflaschen konnten nicht verwendet werden, da I_2 mit dem Kunststoff reagiert (Violett-färbung des Kunststoffes; wahrscheinlich durch eindiffundiertes I_2). Die I_2 -Bestimmung erfolgte durch Titration mit Thiosulfat.

Triiodid-Adsorption

Zur Adsorption von I_3^- wurde eine Lösung aus I_2 und I^- im Verhältnis 1 : 2 hergestellt. Je 1g TiO_2 wurden mit 50 ml I_3^- -Lösung unterschiedlicher Ausgangskonzentration bei Raumtemperatur 48 Stunden im Dunkeln in Glasgefäßen gerührt. Danach wurde das TiO_2 abzentrifugiert und der I_3^- -Gehalt in der überstehenden Lösung durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. Aus der Differenz zwischen Ausgangs- und Endkonzentration ergab sich die Menge an adsorbiertem I_3^- .

15.4.2. Ergebnisse

Iodid -Adsorption

Iodid wird an TiO_2 kaum bis gar nicht adsorbiert. Die Maximalwerte der Adsorption liegen im Bereich von ca. 10 $\mu\text{mol/g}$ TiO_2 . Da die Adsorptionswerte, die sich aus den Differenzen zwischen den Ausgangs- und Endkonzentrationen

ergeben, mit relativ großen Fehlern behaftet sind, kann man keine genauen Aussagen darüber machen, ob und wieviel Iodid tatsächlich adsorbiert wird. Die angegebenen Adsorptionswerte ergeben sich aus 3 verschiedenen Adsorptionsisothermen. Es sind Werte, die außerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode liegen. Man muß allerdings anmerken, daß bei ca. 65% der durchgeführten Adsorptionen die adsorbierten I^- -Mengen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode lagen.

Ausgangskonzentration $\mu\text{mol } I^-/50 \text{ ml}$	Endkonzentration $\mu\text{mol } I^-/50 \text{ ml}$	"sorbierte Menge" $\mu\text{mol } I^-/\text{g TiO}_2$
39	36	3 ± 1
82	78	4 ± 2
214	211	3 ± 1
436	425	11 ± 7
2360	2345	15 ± 5

Iod-Adsorption

Bei der I_2 -Adsorption ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der I^- -Adsorption, allerdings liegen die meisten Adsorptionswerte außerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode. I_2 wird wahrscheinlich in geringem Umfang ($3 - 10 \mu\text{mol pro g TiO}_2$) adsorbiert.

Triiodid-Adsorption

Die Umsetzung von I_3^- -Lösungen mit TiO_2 führt zu einer maximalen Adsorption (48 h) von ca. $30 \mu\text{mol } I_3^-/\text{g TiO}_2$.

Ausgangskonzentration $\mu\text{mol } I_3^-/50 \text{ ml}$	Endkonzentration $\mu\text{mol } I_3^-/50 \text{ ml}$	"sorbierte Menge" $\mu\text{mol } I_3^-/\text{g TiO}_2$
47	34	12 ± 1
187	168	19 ± 1
494	464	30 ± 2
581	557	24 ± 1
770	749	21 ± 3
969	950	19 ± 4
990	960	30 ± 5
1458	1428	30 ± 4
1924	1891	33 ± 6

16. Photochemische Reaktionen an TiO_2 -Suspensionen

Versuche mit Carbonsäuren

Im Zusammenhang mit den elektrochemischen Messungen wurde die photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH an TiO_2 -Suspensionen untersucht. Bei der Zersetzung handelt es sich wahrscheinlich um einen der Photo-Kolbe-Reaktion von CH_3COOH ähnlichen Vorgang (s. Kap. 6.; 6.3.2.). Die bei Verwendung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH entstehenden Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O (CH_2O nur bei ClCH_2COOH) wurden quantitativ erfaßt. Aus dem molaren Verhältnis der Produkte CO_2 und Cl^- zueinander sollte es möglich sein, Rückschlüsse auf den Mechanismus der Photoreaktion zu ziehen. Eine Photo-Kolbe-Reaktion von ClCH_2COOH führt zu einer Primärabsplattung von CO_2 durch Reaktion der Defektelektronen mit $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$. Cl^- und CH_2O entstehen erst bei Folgereaktionen. Dagegen müßte bei der von Steinle (80) und Müller (50) angenommenen Reaktion der Leitungsbandelektroden mit ClCH_2COOH Chlorid als Primärprodukt gebildet werden und CO_2 und CH_2O wären dann die Folgeprodukte. Bei Cl_3CCOOH liegen die Verhältnisse wegen der höheren Chloridsubstitution anders, so daß man aus gemessenen CO_2/Cl^- -Verhältnissen nicht unbedingt Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ziehen kann.

Neben der Verwendung von wässrigen Carbonsäure- TiO_2 -Suspensionen wurden auch methanolische Carbonsäure- TiO_2 -Suspensionen bestrahlt. Es ist bekannt, daß CH_3OH an TiO_2 durch Defektelektronen zu CH_2O oxidiert wird (50,51,80). Damit stellt CH_3OH ein Reagenz zum Abfangen der photochemisch gebildeten Defektelektronen, h^+ , dar. Der Einfluß dieser Reaktion auf die photochemische Reaktion von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH wurde untersucht. Ebenso wurden die Säuren in Isopropanol bestrahlt. Isopropanol reagiert wie CH_3OH photochemisch an TiO_2 unter Bildung des Aldehyds (Aceton) (51).

Neben unbelegtem TiO_2 (P 25 V) wurde auch mit Metallionen-belegtes TiO_2 bei den Suspensionsversuchen eingesetzt und der Einfluß der Metallionen auf die photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH untersucht.

16.1. Experimentelles

Versuchsordnung

Die photometrische Zersetzung der Carbonsäuren (Konzentrationen jeweils 0,1m) an TiO_2 -Suspensionen wurde in 50 ml Erlenmeyer-Schliffkolben unter Rühren und gleichmäßiger Durchleitung des jeweiligen Gases (N_2 oder O_2) durchgeführt. Die Gasdurchleitung erfolgte über mit Schliffhähnen versehene Einleitungsrohre, die in die Suspension eintauchten. Nach Durchleitung durch die Suspensionen wurde

das Gas in eine eingestellte Ba(OH)_2 -Lösung geleitet, wobei das bei Belichtung gebildete CO_2 als BaCO_3 ausgefällt wurde. Pro Bestrahlungszeit wurden mindestens jeweils 2 Versuche parallel durchgeführt. Wichtig ist dabei ein gleicher und konstanter Abstand zwischen der UV-Lampe und den Bestrahlungsgefäßen. Vor den Bestrahlungen wurde das jeweilige Gas mindestens 30 Minuten durch die Suspension geleitet. Nach erfolgter Bestrahlung wurde die Ba(OH)_2 -Lösung unter der jeweiligen Gasatmosphäre mit HCl titriert. Die bereits vor den Messungen gewogenen Bestrahlungsgefäße wurden erneut gewogen und eventuelle Abweichungen durch Zugabe des jeweiligen Lösungsmittels auf den ursprünglichen Wert abgeglichen. Nach Abzentrifugieren des TiO_2 wurde die überstehende Lösung zur Bestimmung der weiteren Reaktionsprodukte herangezogen.

CO_2 -Bestimmung

Die CO_2 -Bestimmung erfolgte durch Rücktitration der eingestellten Ba(OH)_2 -Lösung mit HCl gegen Phenolphthalein als Indikator.

Cl^- -Bestimmung

Chlorid wurde durch potentiometrische Titration mit AgNO_3 bestimmt. Der Endpunkt der Titration lag bei -136 mV (Ag gegen $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$).

CH_2O -Bestimmung

Das gebildete CH_2O läßt sich nach Reaktion mit Chromotropsäure photometrisch bestimmen (98).

Arbeitsvorschrift: 1 ml Analysenlösung wird mit 1 ml Chromotropsäure (200 mg auf 50 ml H_2O) versetzt. Dann wird mit 81 % H_2SO_4 (3 Teile konz. H_2SO_4 + 1 Teil H_2O) auf 10 ml aufgefüllt. Im Wasserbad wird zur vollständigen Farbentwicklung 30 Minuten auf 60°C erwärmt. Nach 30 Minuten Abkühlen wird in 1cm Küvetten gegen Wasser oder Luft bei 570 nm die Extinktion gemessen. Aus der Eichkurve, gültig bis zu einem Extinktionswert von 1,52 (51) ergibt sich:

gegen H_2O $\mu\text{mol CH}_2\text{O}/10 \text{ ml} = \text{Ext.} \times 0,63$

gegen Luft $\mu\text{mol CH}_2\text{O}/10 \text{ ml} = (\text{Ext.} - 0,048) \times 0,63$

Die Fehlerbereiche der durchgeführten Bestimmungen sind in den Zeichnungen als senkrechte Striche eingezeichnet, sofern die Abweichungen größer als $5 \mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ sind.

16.2. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH unter Stickstoff und Sauerstoff

Sowohl unter N_2 - als auch unter O_2 -Atmosphäre entsteht bei Bestrahlung von ClCH_2COOH in TiO_2 -Suspensionen CO_2 als Hauptprodukt. Die molaren Verhältnisse CO_2/Cl^- liegen bei:

$$\text{CO}_2/\text{Cl}^- (\text{N}_2) = 1,5 \pm 0,1$$

$$\text{CO}_2/\text{Cl}^- (\text{O}_2) = 1,6 \pm 0,1$$

CH_2O wird in beiden Fällen in wesentlich geringeren Mengen gebildet.

$$\text{Cl}^-/\text{CH}_2\text{O} (\text{N}_2) = 4,0 \pm 0,7 ; \text{Cl}^-/\text{CH}_2\text{O} (\text{O}_2) = 8,5 \pm 3,8$$

Unter Sauerstoff ist die Ausbeute aller drei Reaktionsprodukte höher als unter Stickstoff. Bei CO_2 und Cl^- nimmt das Verhältnis, $X(\text{O}_2)/X(\text{N}_2)$, mit der Bestrahlungszeit zu, bei CH_2O ist es annähernd konstant.

$$\text{CO}_2(\text{O}_2)/\text{CO}_2(\text{N}_2) = 2,2 \text{ bis } 4,4 \text{ bei } 1 \text{ bis } 7 \text{ Stunden Bestrahlungszeit}$$

$$\text{Cl}^-(\text{O}_2)/\text{Cl}^-(\text{N}_2) = 2,0 \text{ bis } 4,4 \text{ bei } 1 \text{ bis } 24 \text{ Stunden Bestrahlungszeit}$$

$$\text{CH}_2\text{O}(\text{O}_2)/\text{CH}_2\text{O}(\text{N}_2) = 2,0 \pm 0,2 \text{ bei } 1 \text{ bis } 24 \text{ Stunden Bestrahlungszeit}$$

Da Sauerstoff in der Lage ist, die photochemisch entstehenden Ti^{3+} -Ionen unter Bildung von O_2^- zu Ti^{4+} zu reoxidieren, werden die Elektronen im Leitungsband (= Ti^{3+}) weitgehend abgefangen, was eine Verminderung der Rekombinationsrate der e^-/h^+ -Paare zur Folge hat. Dadurch wird die Defektelektronenkonzentration erhöht. Die Zunahme der Zersetzungsprodukte unter Sauerstoff spricht also für die Oxidation von ClCH_2COOH durch die Defektelektronen des TiO_2 . Dies wird auch durch das CO_2/Cl^- -Verhältnis bestätigt, das in beiden Fällen größer als 1 ist. Ob und inwieweit die unter O_2 -Atmosphäre gebildeten O_2^- -Ionen und die daraus resultierenden Folgeprodukte (HO_2^- , O_2^{2-} , H_2O_2 u.a.) in den Reaktionsmechanismus eingreifen, kann nicht gesagt werden. Wenn Sauerstoff aber mit ClCH_2COOH stark um die Leitungsbandelektronen konkurrieren würde (Reduktion von ClCH_2COOH als Primärschritt), müßte sich diese Konkurrenz in einer Abnahme der Cl^- -Bildung bemerkbar machen. Dies ist aber nicht der Fall. Damit entsprechen die Suspensionsversuche den photoelektrochemischen Messungen, bei denen eine erhebliche Verstärkung des anodischen Photostroms durch Zusatz von ClCH_2COOH unter N_2 - und O_2 -Atmosphäre gefunden wurde. Zu beachten ist noch, daß bei Belichtung unter Sauerstoff ClCH_2COOH auch ohne TiO_2 geringfügig zu CO_2 , Cl^- und CO_2 zersetzt wird ($\text{CO}_2/\text{Cl}^- < 1$; $\text{Cl}^-/\text{CH}_2\text{O} \geq 4$). Unter Stickstoff ließen sich bei Bestrahlungen ohne TiO_2 keine Zersetzungsprodukte feststellen. Warum ClCH_2COOH unter Sauerstoff bei Bestrahlung einem geringen Blindzerfall unterliegt, kann

nicht gesagt werden. Reste von an den Bestrahlungsgefäßen anhaftendem TiO_2 können nicht der Grund sein, da auch bei neuen, unbenutzten Glasgefäßen dieser Effekt auftritt. Da ClCH_2COOH erst bei Wellenlängen $\lambda < 260 \text{ nm}$ Photonen absorbiert (99) und (unter Bildung von Cl^- , CO_2 , CH_2O , CH_3COOH , H_2O_2 u.a.) zersetzt wird, kann es sich im vorliegenden Fall nicht um eine Photonenabsorption durch ClCH_2COOH handeln, wodurch eine Zersetzung eingeleitet werden könnte. Anscheinend spielt der Sauerstoff eine entscheidende Rolle, da unter N_2 keine Zersetzung ohne TiO_2 stattfindet.

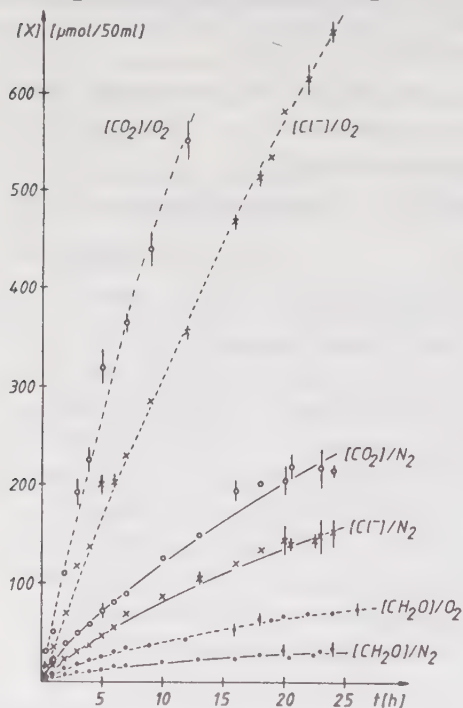
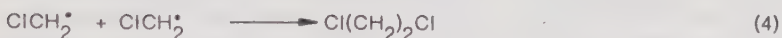
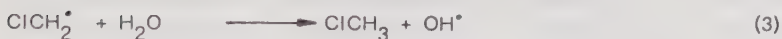
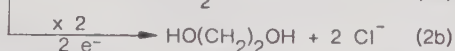
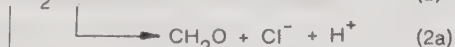
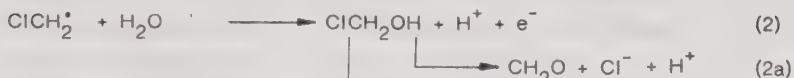
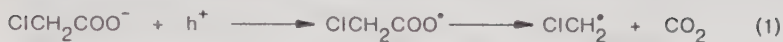


Abb. 16.1. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH an TiO_2 in wässriger Lösung; Bildung der Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O unter Stickstoff und Sauerstoff

Unter N_2 werden ca. 3-4,5% der vorhandenen ClCH_2COOH zersetzt. Die prozentuale Verteilung der bestimmten Zersetzungsprodukte liegt bei ca. 54% CO_2 , 37,5 % Cl^- und 8,5% CH_2O . Unter Sauerstoff erreicht die Zersetzung bei den gemessenen Bestrahlungszeiten keinen Grenzwert. Nach 26 Stunden sind ca. 15% der ClCH_2COOH photochemisch umgesetzt. Die Verteilung der Reaktionsprodukte ist ungefähr: 58% CO_2 , 37,5% Cl^- und 4,5% CH_2O . Das gefundene CO_2/Cl^- -Verhältnis bedeutet, daß falls die Umsetzung nur über die Defektelektronen erfolgt (1), nicht sämtliches Chlor als Chlorid erscheint. Es muß

auch noch organisch gebundenes Chlor vorliegen (2b)(3) (4).



Andererseits entsteht weniger CH_2O als Cl^- , so daß Cl^- nicht nur durch Reaktion (2a) entstehen kann. Denkbar ist eine reduzierende Dimerisierung von ClCH_2OH unter Cl^- -Abspaltung (2b). Bei Photolyseexperimenten von ClCH_2COOH unter Sauerstoff ($\lambda < 260 \text{ nm}$) wird eine verstärkte Bildung von höher oxidierten Produkten festgestellt, was mit einer O_2 -Addition an die Radikale und Folgereaktionen erklärt wird: $\text{R} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2^\bullet$ (99). Es ist nicht ganz auszuschließen, daß Sauerstoff bei der Photolyse an TiO_2 ähnlich reagiert. Auch die Reaktion von O_2^- mit ClCH_2COOH oder $\text{ClCH}_2^\bullet$ könnte für eine stärkere Oxidation verantwortlich sein, so daß es teilweise zu einer Totaloxidation von ClCH_2COOH kommen könnte. Dadurch wäre die schwächere CH_2O -Bildung unter O_2 erklärbar. Insgesamt beinhaltet die Photolyse von ClCH_2COOH an TiO_2 eine derartige Fülle an möglichen Folgereaktionen, daß eindeutige Aussagen über den weiteren Zersetzungsmechanismus an Hand der durchgeführten Versuche nicht möglich sind, vor allem da nur 3 Reaktionsprodukte quantitativ erfaßt wurden.

Bei der Zeitabhängigkeit der Zersetzung wurde versucht, die Bildung der Reaktionsprodukte in Form von Gleichungen wiederzugeben. Dazu wurden folgende mathematische Funktionen überprüft:

$$y = a + bx; y = ae^{bx}; y = a + b \ln x; y = ax^b$$

y: Reaktionsprodukte in $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$; x: Bestrahlungszeit in Stunden

Dabei ergab sowohl unter Stickstoff als auch unter Sauerstoff bei allen drei Reaktionsprodukten die Potenzfunktion die beste Kurvenanpassung.

Die angegebenen Gleichungen geben nur den ungefähren Kurvenverlauf wieder. Es ist anzunehmen, daß es sich in Wirklichkeit um kompliziertere Funktionen handelt. Die Aufstellung erfolgte vor allem deshalb, um Werte bei Bestrahlungszeiten abschätzen zu können, die nicht gemessen wurden. Dies ist nötig, da in den folgenden Kapiteln teilweise Versuche bei Bestrahlungszeiten unter geänderten Reaktionsbedingungen durchgeführt und mit den Ergebnissen in

wässriger Lösung an unbelegtem TiO_2 verglichen werden.

CO_2 (O_2)	: $\mu\text{mol CO}_2/50 \text{ ml}$	= 57,8 t ^{0,9549}	R = 0,9881
Cl^- (O_2)	: $\mu\text{mol Cl}^-/50 \text{ ml}$	= 35,8 t ^{0,9364}	R = 0,9932
CH_2O (O_2)	: $\mu\text{mol CH}_2\text{O}/50 \text{ ml}$	= 7,73 t ^{0,7049}	R = 0,9946
CO_2 (N_2)	: $\mu\text{mol CO}_2/50 \text{ ml}$	= 21,9 t ^{0,7477}	R = 0,9944
Cl^- (N_2)	: $\mu\text{mol Cl}^-/50 \text{ ml}$	= 14,5 t ^{0,7534}	R = 0,9860
CH_2O (N_2)	: $\mu\text{mol CH}_2\text{O}/50 \text{ ml}$	= 5,02 t ^{0,5782}	R = 0,9875

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH an TiO_2 (P 25 V) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

200 mg TiO_2 , 50 ml 0,1m ClCH_2COOH , Konzentrationsangaben der Produkte CO_2 , Cl^- , CH_2O in $\mu\text{mol}/50\text{ml}$

t_{hv} (h)	Bestrahlung unter N_2			Bestrahlung unter O_2			Bestrahlung unter O_2 ohne TiO_2		
	CO_2	Cl^-	CH_2O	CO_2	Cl^-	CH_2O	CO_2	Cl^-	CH_2O
0	2,0	0,4	0,8	2,0	0,4	0,8	2,0	0,4	0,8
0,5	-	-	-	30,0	15,5	4,4	-	-	-
1,0	22,5	17,3	4,6	50,0	34,2	7,1	-	-	-
2,0	38,0	22,6	7,5	110,0	69,5	13,9	-	-	-
3,0	49,6	28,3	10,0	192,5	117,5	17,0	9,2	7,8	1,9
4,0	57,5	35,6	11,1	224,0	134,8	21,5	-	-	-
5,0	72,6	46,8	12,6	320,0	201,6	24,9	-	15,1*	-
6,0	80,0	56,4	15,5	-	203,9	29,7	11,2	18,3	4,6
7,0	90,0	70,0	16,4	365,0	230,4	33,2	-	20,4*	-
9,0	-	-	-	440,0	285,0	35,2	-	22,8*	-
10,0	126,8	86,8	20,2	-	-	-	-	-	-
12,0	-	-	-	550,0	354,5	42,8	-	28,2*	-
13,0	148,3	105,0	22,8	-	-	-	-	-	-
16,0	195,4	120,0	22,1	-	467,4	51,3	15,0	30,1	6,6
18,0	202,5	137,2	26,7	-	511,2	62,5	-	-	-
19,0	-	-	-	-	533,8	62,4	-	-	-
20,0	205,0	145,0	30,3	-	580,0	65,2	-	36,2*	-
20,5	220,3	140,3	25,1	-	-	-	-	-	-
22,0	-	-	-	-	615,3	67,4	-	-	-
22,5	-	145,0	26,0	-	-	-	-	-	-
23,0	217,5	147,3	32,4	-	-	-	-	37,8*	-
24,0	215,0	150,8	35,4	-	662,5	67,5	-	-	-
26,0	-	-	-	-	730,8	72,5	-	39,2*	-

Fehlerbereiche: unter N_2 : CO_2 (0-12 μmol); Cl^- (0-12 μmol); CH_2O (0-5 μmol)

unter O_2 : CO_2 (10-20 μmol); Cl^- (0-10 μmol); CH_2O (1-5 μmol)

* : Werte aus (64)

16.3. Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH an TiO_2 unter Stickstoff und Sauerstoff

Bei Bestrahlung von Cl_3CCOOH in TiO_2 -Suspensionen entsteht unter Stickstoff und Sauerstoff Cl^- als Hauptprodukt:

$$\text{CO}_2/\text{Cl}^- (\text{N}_2) = 0,7 \pm 0,2$$

$$\text{CO}_2/\text{Cl}^- (\text{O}_2) = 0,6 \pm 0,1$$

CH_2O wird bei der Zersetzung nicht gebildet.

Unter Sauerstoff ist die Ausbeute an CO_2 und Cl^- ungefähr doppelt so hoch wie unter Stickstoff. Ein Vergleich mit Bestrahlungen von $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen zeigt eine Steigerung der Cl^- -Ausbeute bei Messungen unter N_2 -Atmosphäre, während die CO_2 -Bildung mehr oder weniger gleich bleibt, zumindest bei Bestrahlungszeiten von 1 - 8 Stunden. Unter Sauerstoff wird in Cl_3CCOOH nahezu die gleiche Cl^- -Menge gebildet, während die CO_2 -Bildung in Cl_3CCOOH geringer ist. Es ist fraglich, ob die Steigerung der Cl^- -Ausbeute unter Stickstoff bedeutet, daß die Cl^- -Abspaltung (Reaktion mit Leitungsbandelektronen) der Primärschritt ist. Die höhere Cl^- -Bildung könnte auch an der höheren Cl -Substitution liegen. Cl^- würde dann in weiteren Folgereaktionen abgespalten. Zieht man allerdings die photoelektrochemischen Versuche zu Rate, so waren dort wesentlich geringere anodische Photoströme und negative Photospannungen in Cl_3CCOOH vorhanden, verbunden mit einem Auftreten von kathodischen Transienten zu Belichtungsbeginn (s. Kap. 6.3.). Dies alles deutet eher auf eine Reduktionsreaktion der Trichloressigsäure am TiO_2 hin.

Unter Sauerstoff sind die Verhältnisse noch komplizierter. Es kommt eine Spezies hinzu, die ebenfalls mit den Elektronen reagieren kann, unter Bildung weiterer reaktiver Folgeprodukte. Da die Cl^- -Bildung im Vergleich zu Messungen von $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen nahezu gleich bleibt, die CO_2 -Bildung aber geringer ist, ist es denkbar, daß auch unter Sauerstoff die Cl^- -Abspaltung in $\text{Cl}_3\text{CCOOH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen der Primärschritt ist. Die Konkurrenz um die Elektronen ($\text{Cl}_3\text{CCOOH} + e^- \longrightarrow \cdot\text{Cl}_2\text{CCOOH} + \text{Cl}^-$; $\text{O}_2 + e^- \longrightarrow \text{O}_2^-$) macht sich allerdings nicht bemerkbar. Unter Sauerstoff wird mehr Cl^- gebildet als unter Stickstoff. Ob dies an einer parallel stattfindenden Reaktion des Sauerstoffs oder der bei O_2 -Reduktion gebildeten Folgeprodukte mit Cl_3CCOOH oder den gebildeten Zwischenprodukten liegt, oder ob eine gleichzeitig stattfindende Oxidationsreaktion am TiO_2 ebenfalls Chlorid liefert, kann man nicht entscheiden. Bei Bestrahlungen von Cl_3CCOOH unter Sauerstoff oder Stickstoff ohne TiO_2 wird kaum Chlorid gebildet (ca. 2-3 $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ bei 5 Stunden Bestrahlung), so daß eine Reaktion von Cl_3CCOOH mit O_2 ausgeschlossen werden kann.

Bei Überprüfung der Abhängigkeit der CO_2 - und Cl^- -Bildung von der Bestrahlungszeit (1 - 22 Stunden) unter Stickstoff liefern Linearfunktionen die beste Anpassung an die gemessenen Werte.

$$\text{CO}_2 (\text{N}_2) : \quad \mu\text{mol CO}_2/50 \text{ ml} = 14,8 t + 3,0 \quad R = 0,9956$$

$$\text{Cl}^- (\text{N}_2) : \quad \mu\text{mol Cl}^-/50 \text{ ml} = 28,7 t - 17,3 \quad R = 0,9901$$

Unter Sauerstoff erschien wegen der wenigen gemessenen Werte eine Aufstellung von Gleichungen nicht sinnvoll.

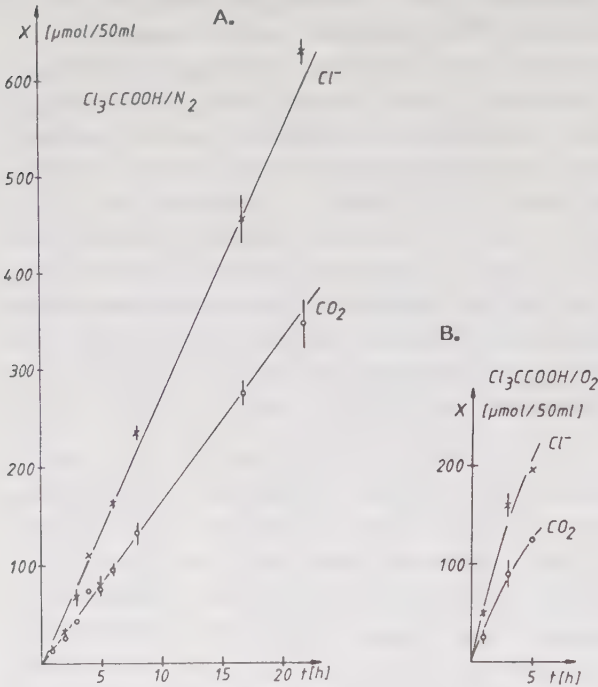


Abb. 16.2. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von Cl_3CCOOH an TiO_2 in wässriger Lösung; Bildung der Reaktionsprodukte CO_2 und Cl^- ; A: unter Stickstoff; B: unter Sauerstoff

Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH an TiO_2 (P 25 V) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

200 mg TiO_2 ; 50 ml 0.1m Cl_3CCOOH ; Konzentrationsangaben der Produkte CO_2 , Cl^- in $\mu\text{mol}/50$ ml

t_{hv} (h)	Bestrahlung unter N_2			Bestrahlung unter O_2		
	CO_2	Cl^-	$\text{CO}_2 / \text{Cl}^-$	CO_2	Cl^-	$\text{CO}_2 / \text{Cl}^-$
1	$14,0 \pm 1,6$	$15,6 \pm 2,4$	0,9	$25,0 \pm 5,6$	$49,4 \pm 3,6$	0,5
2	$26,3 \pm 2,4$	$31,7 \pm 5,2$	0,8	-	-	-
3	$41,8 \pm 3,0$	$68,2 \pm 8,2$	0,6	$90,0 \pm 19,8$	$158,4 \pm 12,6$	0,6
4	$73,3 \pm 1,7$	$110,0 \pm 0$	0,7	-	-	-
5	$74,6 \pm 2,8$	$77,0 \pm 12,3$	1,0	$125,0 \pm 0$	$194,2 \pm 1,4$	0,6
6	$95,0 \pm 4,2$	$162,0 \pm 4,5$	0,6	-	-	-
8	$132,0 \pm 9,8$	$234,0 \pm 7,3$	0,6	-	-	-
17	$260,0 \pm 13,2$	$456,0 \pm 24,4$	0,6	-	-	-
22	$320,0 \pm 24,5$	$627,0 \pm 14,2$	0,5	-	-	-

16.4. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH in Methanol und Isopropanol

Unter der Annahme, daß die photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH in wässriger Lösung an bestrahltem TiO_2 eine Reaktion über die photochemisch gebildeten Defektelektronen darstellt, sollte die Verwendung von Methanol oder Isopropanol als Lösungsmittel zu einer Änderung der CO_2 - und Cl^- -Ausbeute führen, da sowohl Methanol als auch Isopropanol mit den Defektelektronen reagieren. Diese Konkurrenz um die Defektelektronen müßte zu einer Abnahme der CO_2 -Bildung aus ClCH_2COOH führen. Bei Cl_3CCOOH liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Wenn Cl_3CCOOH mit den Elektronen aus dem Leitungsband reagiert, muß ein Abfangen der Defektelektronen durch Methanol oder Isopropanol zu einer Verringerung der e^-/h^+ -Rekombinationsrate führen. Somit ist die Elektronenkonzentration höher und damit auch die Möglichkeit zur Reduktion von Cl_3CCOOH .

16.4.1. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH in Methanol oder Isopropanol an TiO_2

Versuche unter N_2 -Atmosphäre

Die Verwendung von Methanol oder Isopropanol als Lösungsmittel führt zu einer Abnahme der CO_2 -Bildung bei Bestrahlung von $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen. Die Cl^- -Bildung ist in methanolischer Lösung höher, in Isopropanol dagegen wird die Cl^- -Bildung bei kurzen Bestrahlungszeiten gesteigert und bei längeren Bestrahlungszeiten (17h) verringert. Die Bildung von CH_2O unterbleibt in Isopropanol völlig. In Methanol ist die CH_2O -Ausbeute natürlich höher, bedingt durch die CH_2O -Bildung durch Oxidation von CH_3OH an belichtetem TiO_2 . Vergleicht man die CH_2O -Bildung in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen mit der Bildung in $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen, so stellt man eine Abnahme fest. Dies deutet darauf hin, daß zwischen ClCH_2COOH und CH_3OH eine Konkurrenz um die Defektelektronen herrscht. Würde ClCH_2COOH nur mit den Elektronen im Leitungsband reagieren, so dürfte die CH_2O -Bildung aus CH_3OH durch ClCH_2COOH nicht beeinflußt werden. Andererseits darf man nicht vergessen, daß $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Ionen im Austausch gegen basische Oberflächen-Hydroxylgruppen am TiO_2 adsorbiert werden (s. Kap. 15.1.). Dadurch wird die Konzentration der photochemisch aktiven Zentren ($\text{OH}_s^- + h^+ \longrightarrow \text{OH}^*$) verringert, die für die CH_3OH -Oxidation entscheidend sind. Die Abnahme der CO_2 -Bildung spricht aber auch dafür, daß durch Methanoxidation die Oxidation von ClCH_2COOH am TiO_2 zurückgedrängt wird. Die Steigerung der Cl^- -Ausbeute läßt die Vermutung zu, daß ClCH_2COOH auch in der Lage ist,

mit den Elektronen des Leitungsbandes zu reagieren, sofern die Defektelektronen durch andere reaktivere Spezies abgefangen werden. Dafür spricht auch die Änderung des CO_2/Cl^- -Verhältnisses (1,5 in $\text{H}_2\text{O}/\text{ClCH}_2\text{COOH}$ unter N_2) im Vergleich zu Messungen im wässrigen Medium.

Cl^-/CO_2 (N_2) in CH_3OH : 2,0 bis 5,3 bei Bestrahlungszeiten von 1-24 Stunden

Cl^-/CO_2 (N_2) in Isopropanol: 4,0 bis 2,2 bei Bestrahlungszeiten von 2-24 Stunden

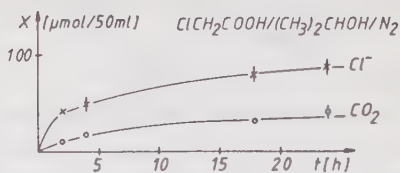
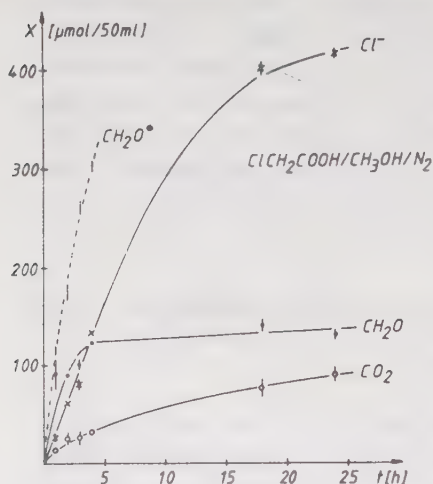


Abb. 16.3. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH an TiO_2 in Methanol unter N_2 Bildung der Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O ; CH_2O^* : CH_2O -Bildung in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$

Abb. 16.4. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH an TiO_2 in Isopropanol unter N_2 Bildung der Reaktionsprodukte CO_2 und Cl^-

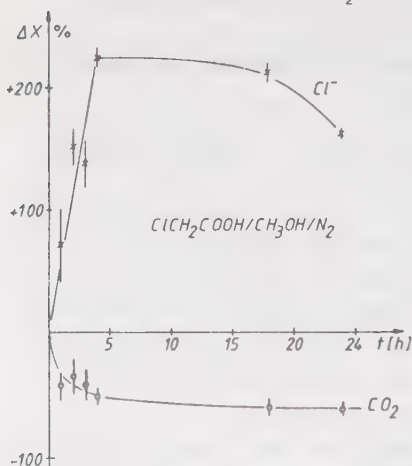


Abb. 16.5. Prozentuale Änderung der CO_2 - und Cl^- Bildung bei Bestrahlung von ClCH_2COOH an TiO_2 in Methanol unter Stickstoff im Vergleich zu Messungen in wässriger Lösung

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH in CH_3OH unter Stickstoff an TiO_2

Angabe der Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O : (I) $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ und

(II) prozentuale Änderung gegenüber Messungen in wässrigem Medium

CH_2O^* : CH_2O -Bildung in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen ohne ClCH_2COOH

t_{hv} (h)	CO_2		Cl^-		CH_2O	CH_2O^*
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
1	12,4	$-43,4 \pm 11,0$	24,8	$+71,0 \pm 30,3$	91,2	115,8
2	23,0	$-37,5 \pm 12,5$	61,5	$+152,0 \pm 16,8$	88,8	175,3
3	25,0	$-40,2 \pm 12,4$	79,0	$+138,7 \pm 18,7$	101,2	263,8
4	30,0	$-51,4 \pm 4,5$	133,0	$+223,5 \pm 6,8$	122,6	302,0
18	75,0	$-60,5 \pm 5,4$	400,0	$+212,4 \pm 6,3$	140,0	-
24	88,0	$-62,7 \pm 3,0$	415,3	$+161,4 \pm 4,0$	130,0	-

200 mg TiO_2 ; 50 ml 0,1m ClCH_2COOH

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH an TiO_2 in Isopropanol unter Stickstoff

200 mg TiO_2 ; 50 ml 0,1m ClCH_2COOH ; Angabe der Reaktionsprodukte: (I) $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ und (II) prozentuale Änderung gegenüber Messungen in wässrigem Medium

t_{hv} (h)	CO_2		Cl^-		CH_2O	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
2	$10,5 \pm 0$	$-72,4 \pm 0$	$41,7 \pm 4,9$	$+84,5 \pm 21,7$	0,9	-74,7
4	$17,0 \pm 2,8$	$-70,4 \pm 4,9$	$45,5 \pm 7,1$	$+27,8 \pm 19,9$	1,3	-82,3
18	$31,8 \pm 4,6$	$-84,3 \pm 2,3$	$77,5 \pm 6,2$	$-43,5 \pm 4,5$	2,8	-89,5
24	$39,1 \pm 7,4$	$-85,8 \pm 3,4$	$85,3 \pm 8,2$	$-43,4 \pm 5,4$	3,0	-91,5

Versuche unter O_2 -Atmosphäre

Bei Zugabe von Sauerstoff zu methanolischen $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen wird die photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH nahezu völlig unterbunden. Die sich durch CH_3OH -Oxidation bildende CH_2O -Menge wird durch Anwesenheit von ClCH_2COOH etwas abgesenkt, was sicher zum Teil an der Blockierung der photochemisch aktiven Zentren durch Adsorption liegt, zum anderen wird wahrscheinlich auch ein geringer Teil der Defektelektronen durch ClCH_2COOH -Oxidation abgefangen.

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH an TiO_2 in CH_3OH unter Sauerstoff

200 mg TiO_2 in 50 ml 0,1m ClCH_2COOH ; Angabe der Reaktionsprodukte: (I) $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ und (II) prozentuale Änderung gegenüber Messungen im wässrigen Medium; CH_2O^* : CH_2O -Bildung in $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Suspensionen (200 mg TiO_2 in 50 ml CH_3OH) ohne ClCH_2COOH

t_{hv} (h)	CO_2		Cl^-		CH_2O	CH_2O^*
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
1	$6,6 \pm 1,8$	$-86,8 \pm 3,6$	$5,0 \pm 1,0$	$-85,4 \pm 2,9$	$150,4 \pm 12,0$	$322,2 \pm 18,6$
3	$16,0 \pm 4,2$	$-91,7 \pm 2,2$	$6,4 \pm 0,2$	$-94,6 \pm 0,2$	$653,2 \pm 27,8$	$897,6 \pm 19,4$

Bei Kombination von CH_3OH (Lochfänger) und Sauerstoff (Elektronenfänger) besteht anscheinend für ClCH_2COOH keine Möglichkeit zu einer photochemischen Reaktion. Unter Stickstoff bleibt die Möglichkeit zur Reaktion mit den Elektronen offen, unter Sauerstoff wird diese Möglichkeit unterbunden. Sauerstoff ist

demnach ein besserer Elektronenakzeptor und CH_3OH ein besserer Defektelektronenakzeptor als ClCH_2COOH .

16.4.2. Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH in Methanol oder Isopropanol unter Stickstoff an TiO_2

Bei Verwendung von Methanol oder Isopropanol als Lösungsmittel wird die Cl^- -Bildung aus Cl_3CCOOH stark gesteigert. In Isopropanol ist die Steigerung höher als in Methanol. Die CO_2 -Bildung wird in Methanol vermindert, in Isopropanol dagegen gesteigert. Formaldehyd wird in Isopropanol nicht gebildet, in Methanol ist die CH_2O -Bildung durch CH_3OH -Oxidation bei kurzen Bestrahlungszeiten kaum gehemmt, bei längeren Bestrahlungszeiten entsteht weniger CH_2O als in reinen $\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen. Das molare Verhältnis Cl^-/CO_2 liegt eindeutig auf der Seite von Chlorid (in H_2O : $\text{Cl}^-/\text{CO}_2 = 1,4$):

Cl^-/CO_2 (N_2) in Methanol : $24,8 \pm 1,7$

Cl^-/CO_2 (N_2) in Isopropanol : $4,1 \pm 0,4$

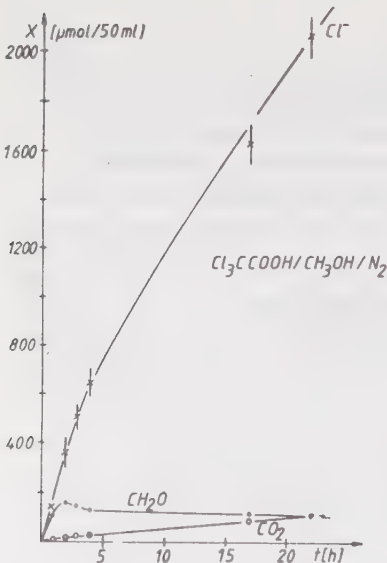


Abb. 16,6. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von Cl_3CCOOH an TiO_2 in Methanol unter N_2 Bildung der Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O .

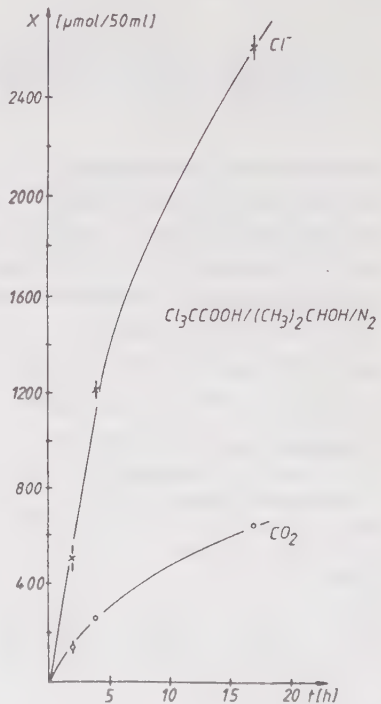


Abb. 16,7. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von Cl_3CCOOH an TiO_2 in Isopropanol unter N_2 Bildung der Reaktionsprodukte CO_2 und Cl^- .

Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH in CH_3OH unter Stickstoff an TiO_2

Angabe der Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O : (I) $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ und (II) prozentuale Änderung gegenüber Messungen in wässrigem Medium; CH_2O^* : CH_2O -Bildung in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen ohne Cl_3CCOOH

t_{hv} (h)	CO_2 (I)	Cl^- (I)	Cl^-/CO_2	CO_2 (II)	Cl^- (II)	CH_2O (I)	CH_2O^* (I)
1	$5,6 \pm 2,0$	$121,4 \pm 4,4$	21,7	$-60,0 \pm 18,3$	$+685,2 \pm 4,1$	108,3	115,8
2	$12,5 \pm 1,4$	$322,2 \pm 58,0$	25,8	$-52,5 \pm 10,6$	$+916,4 \pm 18,1$	153,9	175,3
3	$18,0 \pm 1,5$	$450,3 \pm 42,3$	25,0	$-56,9 \pm 8,0$	$+559,8 \pm 9,6$	140,0	263,8
4	$25,0 \pm 0$	$655,0 \pm 58,0$	26,2	$-65,9 \pm 2,3$	$+445,9 \pm 8,9$	125,3	302,0
17	$62,4 \pm 9,1$	$1623,5 \pm 71,3$	26,0	$-76,0 \pm 6,2$	$+524,4 \pm 4,5$	110,8	-
22	$85,6 \pm 10,5$	$2054,1 \pm 68,9$	24,0	$-73,3 \pm 8,3$	$+227,6 \pm 3,7$	108,2	-

200 mg TiO_2 ; 50 ml 0,1m Cl_3CCOOH

Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH an TiO_2 in Isopropanol unter Stickstoff

200 mg TiO_2 ; 50 ml 0,1m Cl_3CCOOH ; Angabe der Reaktionsprodukte: (I) $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ und (II) prozentuale Änderung gegenüber Messungen im wässrigen Medium

t_{hv} (h)	CO_2		Cl^-	
	(I)	(II)	(I)	(II)
2	$130,8 \pm 12,4$	$+393,3 \pm 47,1$	$507,2 \pm 48,4$	$+1500,0 \pm 152,7$
4	$259,5 \pm 0$	$+254,0 \pm 2,3$	$1213,3 \pm 27,5$	$+1003,0 \pm 25,0$
17	$644,0 \pm 7,1$	$+147,7 \pm 2,7$	$2498,0 \pm 56,3$	$+469,7 \pm 12,3$

Die starke Steigerung der Cl^- -Bildung bei Zusatz eines Lochfängers spricht für die Reaktion von Cl_3CCOOH mit den Elektronen im Leitungsband des belichteten Titandioxids. Die Steigerung der CO_2 -Ausbeute in Isopropanol ist wohl im Zusammenhang mit der starken Cl^- -Entwicklung zu sehen. Wenn sehr viel Cl_3CCOOH mit den Elektronen des TiO_2 reagiert, ist auch die Bildung der Folgeprodukte (CO_2) höher.

Zugabe von Sauerstoff zum System " $\text{Cl}_3\text{CCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ " führt wie erwartet zu einer Abnahme der Cl^- -Bildung (-30%), da dann eine Konkurrenz von Sauerstoff und Cl_3CCOOH um die Elektronen besteht.

16.5. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH an mit Metallionen belegtem TiO_2

16.5.1. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH

Versuche unter N_2 -Atmosphäre

Eine Belegung des Titandioxids mit Metallionen (Fe^{3+} , Fe^{2+}) führt zu einer geringfügigen Desaktivierung der photochemischen Reaktion von ClCH_2COOH unter N_2 -Atmosphäre am TiO_2 . Durch Belegung mit Eisenionen wird die Cl^- -Bildung anscheinend stärker desaktiviert als die CO_2 -Bildung, auch wenn man die Meßgenauigkeiten der Bestimmungsmethoden und die bei Doppelversuchen auftretenden Abweichungen berücksichtigt. Bei $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ -Präparaten bleibt die Cl^- -Bildung mehr oder weniger gleich, während die CO_2 -Bildung leicht ge-

steigert wird. Die CH_2O -Bildung nimmt bei mit Eisenionen belegtem TiO_2 ab, während sie bei $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ -Präparaten unverändert bleibt. Somit ändert sich bei der Photolyse von ClCH_2COOH an belegten TiO_2 -Proben das CO_2/Cl^- -Verhältnis zugunsten von CO_2 .

CO_2/Cl^- : 1,5 (TiO_2); 2,4 ($\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$); 2,3 ($\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$); 2,5 ($\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$)

verwendete TiO_2 -Präparate : $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$: 20 $\mu\text{mol/g}$ und 110 $\mu\text{mol/g}$

$\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$: 10,1 $\mu\text{mol/g}$ und 30,6 $\mu\text{mol/g}$

$\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$: 19,6 $\mu\text{mol/g}$ und 53,6 $\mu\text{mol/g}$

Bei den mit Fe^{3+} belegten TiO_2 -Präparaten wurden nach Bestrahlung in ClCH_2COOH (pH 1,9) nur Fe^{2+} -Ionen in der Lösung nachgewiesen, deren Konzentration der Menge an adsorbiertem Fe^{3+} entsprach. Demnach werden die adsorbierten Fe^{3+} -Ionen bei Belichtung vollständig reduziert und - da Fe^{2+} beim gegebenen pH-Wert nicht adsorbiert wird - von der Oberfläche desorbiert. Bei den mit Fe^{2+} belegten TiO_2 -Proben wurde ebenfalls nur Fe^{2+} nach Bestrahlung in der Lösung nachgewiesen. Fe^{2+} wird also nicht am TiO_2 oxidiert, sondern wahrscheinlich sofort nach Zugabe der ClCH_2COOH -Lösung von der Oberfläche desorbiert. Das gleiche gilt für die $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ -Proben (bei pH 2 wird kaum Cu^{2+} am TiO_2 adsorbiert). Das Gleichgewicht zwischen $\text{M}^{x+}(\text{adsorbiert}) \rightleftharpoons \text{M}^{x+}(\text{Lösung})$ liegt für $\text{M}^{x+} = \text{Fe}^{2+}$ oder Cu^{2+} auf der rechten Seite. Die ursprünglich mit Cu^{2+} belegten TiO_2 -Präparate zeigten nach Bestrahlung in ClCH_2COOH eine auffallende violette Färbung, die bei Zugabe von Luft nach einiger Zeit wieder verschwand. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Abscheidung von kolloidalem Kupfer auf der Oberfläche der TiO_2 -Partikel, das durch Luftsauerstoff zu Cu^{2+} reoxidiert wird. Die Reduktion von Cu^{2+} und Fe^{3+} an bestrahltem TiO_2 in ClCH_2COOH entspricht einem Abfangen der photochemisch erzeugten Elektronen. Demnach müßte eigentlich die Rekombination der e^-/h^+ -Paare verringert werden, was eine Erhöhung der Oxidationsreaktion zur Folge hätte. Wegen der geringen Konzentration der Metallionen und der nicht stattfindenden Reoxidation der photochemisch reduzierten Spezies kann dieser Effekt allerdings nicht sehr ausgeprägt sein. Dies zeigt sich auch an der mehr oder weniger unveränderten Photoaktivität des TiO_2 . Da das CO_2/Cl^- -Verhältnis bei der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH auch bei Anwesenheit von Metallionen größer als 1 ist, ist wahrscheinlich auch hier die photochemische Oxidation von $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ durch die Defektelektronen der Primärschritt der Reaktion.

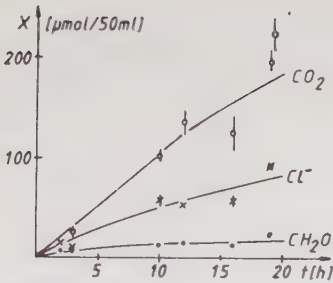


Abb. 16.8. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH an mit Fe^{3+} -Ionen belegtem TiO_2 unter Stickstoff in wässriger Lösung

Versuche unter O_2 -Atmosphäre

$\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$

Die Entwicklung von CO_2 und Cl^- aus ClCH_2COOH an $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$ -Präparaten ist deutlich höher als bei Verwendung von unbelegtem TiO_2 und steigt linear mit der Bestrahlungszeit an. Die CH_2O -Bildung ist dagegen geringer.

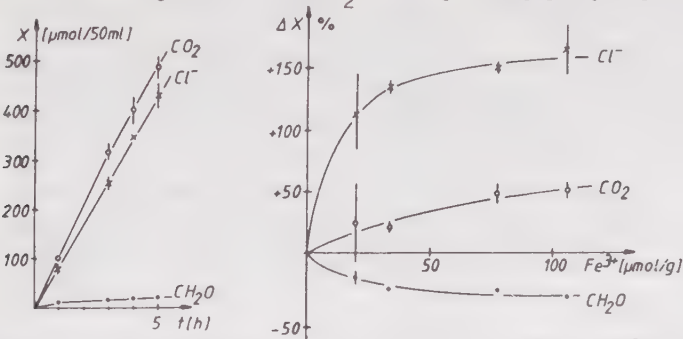


Abb. 16.9. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH an mit Fe^{3+} -Ionen belegtem TiO_2 unter Sauerstoff in wässriger Lösung ($106 \mu\text{mol Fe}^{3+}/\text{g TiO}_2$)

Abb. 16.10. Prozentuale Änderung der CO_2 -, Cl^- - und CH_2O -Bildung bei Bestrahlung von ClCH_2COOH an mit Fe^{3+} -Ionen belegtem TiO_2 in Abhängigkeit von der adsorbierten Fe^{3+} -Menge unter Sauerstoff (Bestrahlungszeit: 5 Stunden)

Bei Bestrahlungszeiten von 3 oder 5 Stunden steigt die CO_2 - und Cl^- -Entwicklung mit der Menge an adsorbiertem Fe^{3+} an. Die Cl^- -Bildung wird dabei etwas stärker aktiviert als die CO_2 -Bildung ($\text{CO}_2/\text{Cl}^- = 1,3 \pm 0,2$). Nach Umsetzung in ClCH_2COOH -Lösung liegt ein Teil des $\text{Fe}^{3+}_{\text{ads}}$ in Form von Fe^{2+} in der Lösung vor. Das Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in der Lösung beträgt ungefähr $3,8 \pm 1,6$, unabhängig von der Bestrahlungszeit und der ursprünglich adsorbierten Fe^{3+} -Menge. Die Gesamtmenge an desorbierten Eisenionen beträgt 75-100 % der ursprünglich adsorbierten Menge. Die in der folgenden Tabelle angegebenen prozentualen Änderungen beziehen sich auf die an unbelegtem TiO_2 gemessenen Werte, die sich aus den Gleichungen in Kap. 16.2. ergeben.

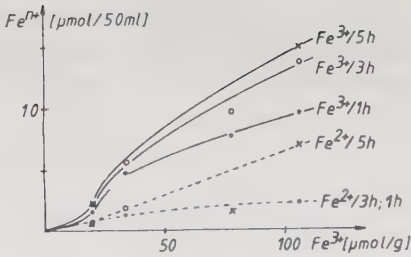


Abb. 16.11. Menge der bei Bestrahlung von $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{TiO}_2(\text{Fe}^{3+})_{\text{ads}}$ -Suspensionen Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen unter Sauerstoff in Abhängigkeit von der adsorbierten Fe^{3+} -Menge und von der Bestrahlungszeit

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH an mit Fe^{3+} -belegtem TiO_2 unter Sauerstoff

200 mg TiO_2 ; 50 ml 0,1M ClCH_2COOH ; Angabe der Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O : (I) $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ (II) prozentuale Änderung durch Fe^{3+} -Belegung im Vergleich zu unbelegtem TiO_2

t_{hv} (h)	(I)				(II)			
	adsorbiertes Fe^{3+} ($\mu\text{mol/g TiO}_2$)				adsorbiertes Fe^{3+} ($\mu\text{mol/g TiO}_2$)			
	19,9	33,8	77,8	106,0	19,9	33,8	77,8	106,0
Reaktionsprodukt : CO_2								
1	101,3	137,3	115,0	97,5	+75,3 ± 3,1	+137,5 ± 0,6	+99,0 ± 6,1	+68,7 ± 6,1
3	237,5	275,0	285,0	315,0	+43,9 ± 21,5	+ 66,7 ± 12,5	+72,7 ± 4,3	+90,9 ± 10,7
4	287,5	-	-	400,0	+32,4 ± 1,6	-	-	+84,2 ± 13,0
5	400,0	385,0	475,0	488,0	+25,0 ± 32,4	+20,3 ± 2,6	+48,4 ± 7,9	+52,5 ± 6,8
7	497,5	-	-	-	+34,2 ± 4,8	-	-	-
8,5	617,5	-	-	-	+38,4 ± 16,6	-	-	-
Reaktionsprodukt : Cl^-								
1	65,8	72,8	70,8	79,0	+ 83,8 ± 20,5	+103,4 ± 21,8	+ 97,8 ± 2,8	+120,7 ± 30,7
3	218,5	232,3	241,8	252,3	+118,1 ± 15,0	+131,8 ± 13,0	+141,3 ± 20,5	+151,8 ± 18,2
4	261,3	-	-	346,8	+ 99,3 ± 8,6	-	-	+164,5 ± 19,3
5	343,0	379,8	403,0	429,0	+112,3 ± 28,2	+135,0 ± 4,1	+149,4 ± 5,4	+165,5 ± 19,3
7	423,5	-	-	-	+ 91,3 ± 21,7	-	-	-
8,5	531,0	-	-	-	+ 99,9 ± 21,7	-	-	-
Reaktionsprodukt : CH_2O								
1	9,4	16,3	13,7	10,8	+22,1 ± 4,4	+111,7 ± 8,6	+77,9 ± 2,9	+40,3 ± 12,7
3	14,1	15,3	15,9	13,8	-16,1 ± 4,6	- 8,9 ± 2,1	- 5,4 ± 0,4	-17,9 ± 2,4
4	16,5	-	-	14,7	-19,5 ± 1,1	-	-	-28,3 ± 0,6
5	19,1	16,9	16,6	15,4	-20,4 ± 5,1	- 29,6 ± 1,3	-30,8 ± 2,0	-35,8 ± 0,6
7	20,9	-	-	-	-31,5 ± 1,4	-	-	-
8,5	25,6	-	-	-	-26,6 ± 4,0	-	-	-

$\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$

Bei der Bestrahlung von ClCH_2COOH an TiO_2 unter Anwesenheit von Fe^{2+} -Ionen ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$. Die CO_2 - und Cl^- -Entwicklung steigt bei Bestrahlungszeiten von 1 - 5 Stunden linear an und ist höher als ohne Anwesenheit von Fe^{2+} . Nach den Bestrahlungen sind in der Lösung Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen nachweisbar, deren molares Verhältnis zueinander $3,4 \pm 1,4 = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ beträgt. Es ergibt sich also das gleiche Verhältnis von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, egal ob man von $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$ oder $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$ ausgeht. Die desorbierte Menge an Eisenionen beträgt 75 - 100 % der adsorbierten Menge.

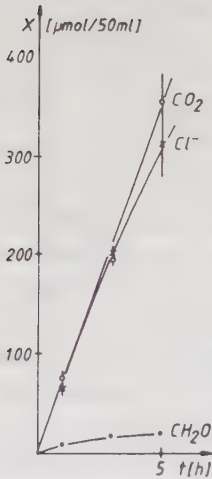


Abb. 16.12. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH an mit Fe^{2+} -Ionen belegtem TiO_2 unter Sauerstoff in wässriger Lösung ($29,6 \mu\text{mol}/\text{Fe}^{2+}/\text{g TiO}_2$)

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH an mit Fe^{2+} -belegtem TiO_2 unter Sauerstoff

200 mg TiO_2 ; 50 ml 0,1M ClCH_2COOH ; Angabe der Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O : (I) $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$ (II) prozentuale Änderung durch Fe^{2+} -Belegung ($29,6 \mu\text{mol}/\text{g TiO}_2$)

t_h (h)	(I)			(II)			CO_2/Cl^-
	CO_2	Cl^-	CH_2O	CO_2	Cl^-	CH_2O	
1	75,0	67,7	9,6	$+29,9 \pm 12,3$	$+89,1 \pm 20,7$	$+24,7 \pm 4,7$	1,1
3	195,0	201,3	17,3	$+18,2 \pm 4,3$	$+100,9 \pm 11,3$	$+3,9 \pm 3,5$	1,0
5	355,0	313,8	20,2	$+32,1 \pm 10,5$	$+94,2 \pm 19,9$	$-15,8 \pm 5,1$	1,1

Unter O_2 -Atmosphäre entsteht am TiO_2 durch O_2 -Reduktion H_2O_2 (s. Kap.3.). Zusammen mit Fe^{2+} ergibt sich daraus die Möglichkeit zur Bildung von OH-Radikalen (Fenton's Reagenz), die wiederum ClCH_2COOH und die Folgeprodukte der ClCH_2COOH -Photolyse (z.B. $\text{ClCH}_2^\bullet$) angreifen und die photochemische Zersetzung steigern können. Auch bei ursprünglich adsorbiertem Fe^{3+} , das photochemisch am TiO_2 reduziert wird, besteht diese Möglichkeit. Die "Photo-Fenton-Reaktion", die zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen an bestrahltem TiO_2 führt (97,100-102), ist auch im vorliegenden Fall wahrscheinlich.





Da $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ erstens am TiO_2 adsorbiert (s. Kap. 15.1.) und so die Konzentration der basischen Oberflächen-Hydroxylgruppen gesenkt wird, und zweitens $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ besser mit den Defektelektronen reagiert (Reaktion (7)) als OH^- (Steigerung des anodischen Photostroms in ClCH_2COOH , s. Kap. 6.3.), ist die Bildung von H_2O_2 durch OH^- -Oxidation stark verringert (Reaktion (5)). Da unter N_2 -Atmosphäre kein Fe^{3+} aus Fe^{2+} bei Belichtung von TiO_2 gebildet wird (Fe^{2+} -Menge in der Lösung entspricht adsorbierter Fe^{2+} -Menge), scheint auch Reaktion (6) am TiO_2 nicht stattzufinden. Die unter O_2 -Atmosphäre vorliegende Einstellung des Gleichgewichts zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} dürfte demnach auf die "Fenton-Reaktion" (4) zurückzuführen sein. Es ist aber nicht auszuschließen, daß Fe^{2+} trotz des sauren Milieus (pH 1,9) durch O_2 oder O_2^- -Ionen zu Fe^{3+} reoxidiert wird. Die Steigerung der ClCH_2COOH -Photolyse unter O_2 am TiO_2 durch Anwesenheit von Eisenionen ist somit sicherlich teilweise auf die bei der Fenton-Reaktion gebildeten OH -Radikale zurückzuführen. Andererseits kann auch das Abfangen der photochemisch erzeugten Elektronen durch Fe^{3+} eine Rolle spielen (Reaktion (1)), wodurch die Konzentration der Defektelektronen erhöht wird. Unter O_2 besteht im Gegensatz zu Bestrahlungen unter N_2 die Möglichkeit zur Reoxidation von Fe^{2+} (entweder durch Fenton-Reaktion und/oder durch Reaktion mit O_2 -Spezies), so daß Fe^{3+} immer nachgebildet wird.

$\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$

Auch die Bestrahlung von $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ bewirkt unter Sauerstoff eine höhere photochemische Zersetzung von Monochloressigsäure. Allerdings scheint hier bei kurzen Bestrahlungszeiten (1 Stunde) die CO_2 -Entwicklung stärker aktiviert zu werden als die Cl^- -Entwicklung. Bei längeren Bestrahlungszeiten ergibt sich dann ein CO_2/Cl^- -Verhältnis von ca. 1,3. Auffallend ist die durchgehend starke Steigerung der CH_2O -Entwicklung bei Bestrahlungszeiten von 1 - 5 Stunden. Nach den Bestrahlungen ist kein Cu^{2+} in der Lösung nachweisbar (das eigentlich bei pH 2 desorbiert werden sollte) und die Proben hatten sich auch nicht, wie unter N_2 -Atmosphäre, verfärbt. Wahrscheinlich ist Cu^{2+} zu Cu^+ reduziert worden, das durch photochemisch aus ClCH_2COOH gebildetem Chlorid stabilisiert wird. Da auch Cu^+ -Ionen in der Lage sind mit H_2O_2 OH -Radikale zu bilden (97) (s. auch Kap. 14.3.), ist eine "quasi-Fenton-Reaktion" im vorliegenden Fall nicht auszuschließen.

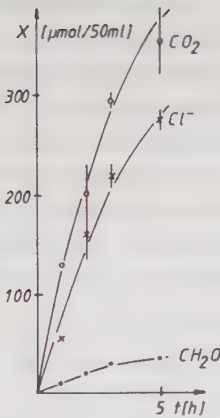


Abb. 16.13. Zeitabhängigkeit der photochemischen Zersetzung von ClCH_2COOH an mit Cu^{2+} -Ionen belegtem TiO_2 unter Sauerstoff in wässriger Lösung ($17,6 \mu\text{mol Cu}^{2+}/\text{g TiO}_2$)

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH an mit Cu^{2+} -belegtem TiO_2 unter Sauerstoff

200 mg TiO_2 ; 50 ml 0,1m ClCH_2COOH ; Angabe der Reaktionsprodukte CO_2 , Cl^- und CH_2O : (I) $\mu\text{mol}/50 \text{ ml}$
(II) prozentuale Änderung durch Cu^{2+} -Belegung ($17,6 \mu\text{mol/g TiO}_2$)

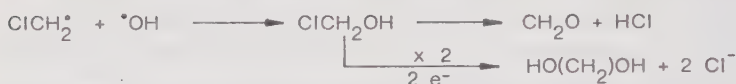
t_{hv} (h)	(I)			(II)			CO_2/Cl^-
	CO_2	Cl^-	CH_2O	CO_2	Cl^-	CH_2O	
1	131,3	58,8	9,4	$+127,2 \pm 3,1$	$+64,2 \pm 4,2$	$+22,1 \pm 2,1$	2,2
3	202,5	165,5	18,9	$+22,7 \pm 17,2$	$+65,2 \pm 24,9$	$+12,5 \pm 1,8$	1,2
4	295,0	220,3	28,1	$+35,8 \pm 3,3$	$+68,0 \pm 9,0$	$+36,0 \pm 1,2$	1,3
5	355,0	273,3	35,0	$+32,1 \pm 13,7$	$+69,1 \pm 9,8$	$+45,6 \pm 8,8$	1,3

Die bei der Fenton-Reaktion gebildeten OH-Radikale können ClCH_2COOH angreifen und so die Zersetzung steigern. Andererseits ist auch (wie bei $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{n+}$) die Möglichkeit gegeben, daß durch Abfangen der Elektronen die Defektelektronenkonzentration erhöht und dadurch die ClCH_2COOH -Zersetzung zunimmt.

Unter Sauerstoff werden reduzierbare Spezies (Cu^{2+} oder Fe^{3+}) ständig nachgebildet, so daß eine dauernde Entfernung der Elektronen stattfinden kann (Gegensatz zu Bestrahlungen unter Stickstoff).

Wahrscheinlich beruht die Zunahme der ClCH_2COOH -Photolyse an TiO_2 bei Anwesenheit von Metallionen unter Sauerstoff auf zwei Effekten: Absenkung der e^-/h^+ -Rekombinationsrate und Bildung von OH-Radikalen durch Fenton-Reaktion. Unter N_2 -Atmosphäre sind beide Möglichkeiten nicht gegeben. Sowohl die H_2O_2 -Bildung durch OH^- -Oxidation als auch die Reoxidation der reduzierten Spezies an TiO_2 wird durch die Reaktion von $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ mit den Defektelektronen unterdrückt. Damit besteht weder die Möglichkeit zur Fenton-Reaktion noch zur Verminderung der e^-/h^+ -Rekombinationsrate durch Entfernung der

Leitungsbandelektroden. Dies zeigt sich auch an der nahezu unveränderten Zersetzung von ClCH_2COOH bei Anwesenheit von Metallionen unter N_2 . Das bei Photolyse von ClCH_2COOH an TiO_2 unter O_2 -Atmosphäre entstehende CO_2/Cl^- -Verhältnis wird durch Metallionen etwas verkleinert, trotzdem bleibt CO_2 das Hauptprodukt. Die Änderungen der Produktverhältnisse könnten auf der Erhöhung der $\cdot\text{OH}$ -Konzentration beruhen. OH -Radikale können am $\text{ClCH}_2^\cdot$ -Radikal (gebildet bei $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Photolyse) angreifen und so zur Erhöhung der Cl^- -Ausbeute führen. Die Steigerung der CH_2O -Bildung bei $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ und $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{n+}$ (bei kurzen Bestrahlungszeiten) spricht ebenfalls für diese Reaktion.



Betrachtet man die photoelektrochemischen Versuche in $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{Cu}^{2+}$ -Mischungen (s. Kap. 14.3.), so war dort unter O_2 -Atmosphäre eine erhebliche Steigerung des anodischen Photostroms und der negativen Photospannungen durch Zusatz von Cu^{2+} -Ionen zu verzeichnen. Die Suspensionsversuche entsprechen diesem Ergebnis (stärkere Photolyse von ClCH_2COOH).

16.5.2. Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH

Versuche unter N_2 -Atmosphäre

Stichprobenartige Versuche zur photochemischen Zersetzung von Cl_3CCOOH an TiO_2 bei Anwesenheit von Metallionen unter N_2 -Atmosphäre zeigen eine gleichbleibende Cl^- -Bildung bei Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{n+}$ -Präparaten, während bei $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ -Präparaten eine leichte Aktivierung zu verzeichnen ist (Bestrahlungszeit 3 Stunden; Fe^{2+} : 30 $\mu\text{mol/g TiO}_2$; Fe^{3+} : 110 $\mu\text{mol/g TiO}_2$; Cu^{2+} : 54 $\mu\text{mol/g TiO}_2$). Die CO_2 -Bildung scheint bei $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ und $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$ gesteigert zu werden. Insgesamt sind aber, unter Berücksichtigung der Messungenauigkeiten und wegen der wenigen durchgeführten Versuche keine exakten Tendenzen angebar. Vielmehr scheint Cl_3CCOOH ebenso wie ClCH_2COOH unter N_2 -Atmosphäre durch Metallionen nicht beeinflusst zu werden.

16.6. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH und Cl_3CCOOH an TiO_2 in Methanol bei Anwesenheit von Cu^{2+}

16.6.1. Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH

Die Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ -Präparaten bei der photochemischen Reaktion von ClCH_2COOH in CH_3OH unter Stickstoff führt zu einer weiteren Absenkung der Chlorid-Bildung. Da jetzt zusätzlich zu CH_3OH (besserer Lochfänger als ClCH_2COOH) ein Elektronenfänger ($\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^0$) vorhanden ist, kann

ClCH_2COOH schlechter als ohne Anwesenheit von Cu^{2+} mit den Elektronen des Leitungsbandes reagieren. Ohne Cu^{2+} besteht keine Konkurrenz um die photochemisch erzeugten Elektronen. Vielmehr bewirkt dort die Zugabe von Methanol eine Erhöhung der Elektronenkonzentration im Leitungsband und damit eine Möglichkeit zur Reduktion von ClCH_2COOH . Ein Zusatz von Cu^{2+} und Methanol verspermt der Monochloressigsäure mehr oder weniger beide Reaktionsmöglichkeiten, so wie es auch bei der Zugabe von Sauerstoff zu " $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ "-Suspensionen der Fall ist. Die durch CH_3OH -Oxidation gebildete CH_2O -Menge wird von Cu^{2+} nicht zusätzlich beeinflusst.

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH in CH_3OH unter Stickstoff an TiO_2

(I): Cu^{2+} -belegtes TiO_2 (50 $\mu\text{mol/g}$); (II): unbelegtes TiO_2 ; 200 mg TiO_2 in 50 ml 0,1m ClCH_2COOH ; Angabe der Reaktionsprodukte in $\mu\text{mol}/50$ ml; CH_2O^* : CH_2O -Bildung in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen (200 mg TiO_2 in 50 ml CH_3OH) ohne ClCH_2COOH

t_{hv} (h)	CO_2		Cl^-		CH_2O		CH_2O^* (II)
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	
1	10,0 $\pm$ 3,8	12,4	8,2 $\pm$ 3,7	24,8	87,3 $\pm$ 5,2	91,2	155,8
3	19,6 $\pm$ 5,2	25,0	22,5 $\pm$ 2,4	79,0	98,5 $\pm$ 6,8	101,2	263,8

Bei Zugabe von Sauerstoff zum System " $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ " kommt eine Spezies hinzu, die ebenfalls mit den Elektronen im Leitungsband des TiO_2 reagieren kann. Die photochemische Reaktion von ClCH_2COOH wird fast vollständig unterbunden, während die CH_3OH -Oxidation die gleiche CH_2O -Ausbeute liefert, die auch ohne $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{Cu}^{2+}$ vorliegt. Ohne Cu^{2+} wurde unter Sauerstoff eine Verringerung der CH_2O -Bildung in " $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ "-Suspensionen festgestellt. Dort wurde eine Blockierung der photochemisch aktiven Zentren durch $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Adsorption vermutet (s. Kap. 16.4.1.). Es ist eventuell möglich, daß durch Vorbehandlung des TiO_2 mit Cu^{2+} und SO_4^{2-} eine Blockierung durch $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Ionen nicht mehr stattfindet.

Photochemische Zersetzung von ClCH_2COOH in CH_3OH unter Sauerstoff an TiO_2

(I): Cu^{2+} -belegtes TiO_2 (50 $\mu\text{mol/g}$); (II): unbelegtes TiO_2 ; 200 mg TiO_2 in 50 ml 0,1m ClCH_2COOH ; Angabe der Reaktionsprodukte in $\mu\text{mol}/50$ ml; CH_2O^* : CH_2O -Bildung in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen (200 mg TiO_2 in 50 ml CH_3OH) ohne ClCH_2COOH

t_{hv} (h)	CO_2		Cl^-		CH_2O		CH_2O^* (II)
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	
1	9,0 $\pm$ 1,4	6,6	4,4 $\pm$ 0,8	5,0	333,2 $\pm$ 4,0	150,4	322,2
3	22,0 $\pm$ 2,8	16,0	10,4 $\pm$ 0,8	6,4	880,0 $\pm$ 12,2	653,2	897,6

Man darf aber auch die mögliche Reaktion von Cu^+ mit H_2O_2 (gebildet bei O_2 -Reduktion) nicht außer acht lassen, die zur Bildung von OH-Radikalen führt, die ihrerseits wiederum CH_3OH zu CH_2O oxidieren können. Damit ist eine Quelle für OH-Radikale vorhanden, die unabhängig von den basischen OH-Gruppen des TiO_2 ist. CH_3OH würde dann sowohl von den am TiO_2 photoche-

misch gebildeten OH-Radikalen als auch von den bei der "Fenton-Reaktion" ($\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$) entstehenden Radikalen oxidiert, was im Endeffekt zu der "normalen" CH_2O -Bildung führt (in $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Suspensionen ohne Zusatz von $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{Cu}^{2+}$).

16.6.2. Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH

Die Anwesenheit von Cu^{2+} -Ionen führt bei Bestrahlungen von TiO_2 in $\text{Cl}_3\text{CCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen unter Stickstoff zu keiner wesentlichen Änderung der Cl^- -Ausbeute. Demnach scheint Cu^{2+} mit Cl_3CCOOH kaum um die photochemisch erzeugten Elektronen zu konkurrieren. Die CH_2O -Bildung durch CH_3OH -Oxidation entspricht ungefähr den Werten, die sich bei Bestrahlungen von $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Suspensionen ohne $\text{Cl}_3\text{CCOOH}/\text{Cu}^{2+}$ unter Stickstoff ergeben. Bei Versuchen in $\text{Cl}_3\text{CCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen ohne Cu^{2+} entspricht die CH_2O -Bildung nicht der Bildung in reinen $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Suspensionen (weniger CH_2O , s. Kap. 16.4.2.). Es ist möglich, daß unter N_2 -Atmosphäre die für die CH_3OH -Oxidation nötige Konzentration an OH-Radikalen durch zusätzliche Bildung bei der Reaktion von Cu^+ mit H_2O_2 (aus H_2O -Oxidation) entsteht.

Photochemische Zersetzung von Cl_3CCOOH in CH_3OH unter Stickstoff an TiO_2

(I): Cu^{2+} -belegtes TiO_2 (50 $\mu\text{mol/g}$); (II): unbelegtes TiO_2 ; 200 mg TiO_2 in 50 ml 0,1M Cl_3CCOOH ; Angabe der Reaktionsprodukte in $\mu\text{mol}/50$ ml; CH_2O^* : CH_2O -Bildung in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen (200 mg TiO_2 in 50 ml CH_3OH) ohne Cl_3CCOOH

t_{hv} (h)	CO_2		Cl^-		CH_2O		CH_2O^*	Cl^-/CO_2
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(II)	
1	4,0 ± 0,8	5,6	142,4 ± 14,0	121,4	106,6 ± 26,2	108,3	155,8	35,6
3	40,6 ± 11,2	18,0	447,8 ± 77,6	450,3	317,0 ± 14,0	140,0	263,8	11,0

Zugabe von Sauerstoff führt zu einer Absenkung der Cl^- -Bildung (-60%), die starker ist, als ohne Cu^{2+} -Ionen unter den gleichen Bedingungen. Sowohl O_2 als auch Cu^{2+} kann nun mit Cl_3CCOOH um die Elektronen konkurrieren. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der Reoxidation von reduzierten Kupferspezies, so daß genügend reduzierbare Spezies im System vorhanden sind, die die Cl_3CCOOH -Reduktion vermindern.

16.7. Zusammenfassung der photochemischen Zersetzungsreaktionen von Carbonsäuren an TiO_2

Die photochemische Reaktion von ClCH_2COOH an TiO_2 in wässriger Lösung führt zur Bildung von CO_2 , Cl^- und CH_2O und ist eine Oxidationsreaktion ($\text{CO}_2/\text{Cl}^- > 1$). Dafür spricht die starke Erhöhung der Zersetzung bei Zugabe geeigneter Spezies, die mit den Elektronen im Leitungsband reagieren können

und so die e^-/h^+ -Rekombinationsrate absenken (Versuche unter Sauerstoff; Versuche unter Sauerstoff bei Zusatz von Metallionen). Auch die elektrochemischen Versuche bestätigen die Oxidationsreaktion (starke Erhöhung des anodischen Photostroms durch ClCH_2COOH).

Bei Anwesenheit eines starken Lochfängers (Methanol oder Isopropanol) scheint die ClCH_2COOH -Zersetzung über die bei Belichtung gebildeten Elektronen im Leitungsband des TiO_2 stattzufinden ($\text{CO}_2/\text{Cl}^- < 1$). Dafür spricht die starke Behinderung der ClCH_2COOH -Reaktion bei Zugabe weiterer Reagenzien, die mit den Elektronen reagieren können (O_2 und /oder Cu^{2+}). Auch R. Müller (50) stellt in methanolischer Lösung eine Erhöhung der Cl^- -Ausbeute bei Bestrahlung von ClCH_2COOH an TiO_2 fest. Die Methanoxidation wird durch Anwesenheit von ClCH_2COOH verringert, was einerseits durch Blockierung der photochemisch aktiven Zentren auf der Oberfläche durch $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Adsorption, andererseits auch durch eine noch teilweise stattfindende $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ -Oxidation erklärt werden kann. Sofern keine anderen reduzierbaren Spezies vorhanden sind, und die Defektelektronen durch leichter oxidierbare Substanzen abgefangen werden, ist ClCH_2COOH in der Lage mit den Elektronen zu reagieren. Dies widerspricht auch nicht den von R. Müller durchgeführten Versuchen. Dort konnte eine Reoxidation von reduziertem TiO_2 (Bestrahlung von TiO_2 in Methanol unter Stickstoff) durch Zusatz von ClCH_2COOH ohne Belichtung erreicht werden. Da in diesem Fall keine Defektelektronen vorliegen, reagiert ClCH_2COOH mit den Elektronen unter Cl^- -Bildung.

Cl_3CCOOH reagiert wahrscheinlich im Gegensatz zu ClCH_2COOH auch in wässriger Lösung bevorzugt mit den Elektronen des belichteten TiO_2 (Produkte CO_2 und Cl^- ; $\text{CO}_2/\text{Cl}^- < 1$). Dies bedeutet, daß Cl_3CCOOH schlechter mit den Defektelektronen reagiert als OH^- . Durch die elektronegative Substitution wird die Elektronendichte an der Carboxylgruppe verringert. Eine teilweise auch in wässriger Lösung stattfindende Oxidationsreaktion kann aber nicht ausgeschlossen werden, da durch Zugabe von Sauerstoff die Zersetzung erhöht wird. Bei Zugabe eines guten Lochfängers (Methanol oder Isopropanol) wird die Cl^- -Entwicklung stark gesteigert, was für die Reduktionsreaktion von Cl_3CCOOH am TiO_2 spricht. Die Zugabe von Sauerstoff führt in methanolischer Lösung zu einer Absenkung der Cl^- -Bildung (Konkurrenz zwischen O_2 und Cl_3CCOOH). Demnach scheint zumindest in methanolischer Lösung eine Reaktion von Cl_3CCOOH mit den Elektronen des TiO_2 vorzuliegen.

17. Zusammenfassung

Der größte Teil dieser Arbeit befaßt sich mit den photochemischen und elektrochemischen Eigenschaften von TiO_2 -Elektroden, die durch Belegung eines Platinblechs mit TiO_2 (Anatas, P 25 V) hergestellt wurden. Mit Hilfe einer Platin-gegenelektrode und einer Kalomel-Referenzelektrode wurde eine photoelektrochemische Zelle aufgebaut, in der das Verhalten der TiO_2 -Arbeitselektrode bei offenem und geschlossenem Stromkreis mit und ohne UV-Bestrahlung untersucht wurde.

Bei offenem Stromkreis führt die Bestrahlung der TiO_2 -Elektrode zu einer Änderung der Elektronenkonzentration im Halbleiter (Verschiebung des Fermi-Niveaus) und damit zu Photospannungen. Bei geschlossenem Stromkreis fließen im Normalfall Elektronen zur Gegenelektrode, wo sie reduzierend wirken. An der TiO_2 -Elektrode findet eine Oxidation statt: es fließt ein anodischer Photostrom. Diese Stromrichtung ist aber nicht unbedingt zwingend, wie sich unter anderem aus den Ergebnissen dieser Arbeit ersehen läßt.

Die Untersuchungen bei geschlossenem Stromkreis wurden entweder ohne oder mit Polarisation der TiO_2 -Elektrode durchgeführt. Bei den Messungen unter Polarisation wurden einerseits Strom-Potentialkurven unter konstanter Änderung der angelegten Spannung aufgenommen (I/U mit $dU/dt = \text{const.}$) und andererseits Strommessungen bei konstanter äußerer Polarisation $(I/t)_{U=\text{const.}}$ durchgeführt.

Das Verhalten von TiO_2 -Elektroden wurde in verschiedenen Elektrolytsystemen untersucht. Im Vordergrund standen dabei Systeme, in denen TiO_2 ein "anormales" Verhalten zeigte, worunter vor allem das Auftreten kathodischer Photoströme zu verstehen ist.

I/U -Messungen und Messungen der Photospannungen zeigten in H_2O unter N_2 (unter Zusatz eines photochemisch inerten Leitsalzes) bei unterschiedlichen pH-Werten anodische Photoströme ($-50\mu\text{A}$) und negative Photospannungen (-720 bis -780 mV). An der TiO_2 -Elektrode wird O_2 durch Oxidation von OH^- -Gruppen gebildet und an der Platin-Gegenelektrode entsteht H_2 .

Die aus den I/U -Kurven ermittelten Flachbandpotentiale zeigten ebenso wie die Dunkel- und Photopotentiale eine lineare Abhängigkeit vom pH-Wert (ca. 56mV/pH), die der theoretischen Änderung von 58 mV/pH durch Beeinflussung der Helmholtzschicht entspricht.

Die Bestimmung des Flachbandpotentials (U_{F} = Beginn des partiellen anodischen Photostroms) erfolgte über $(I/t)_U$ -Einzelmessungen oder über I/U -Kurven, die unter Intervallbelichtung aufgenommen wurden. Es ist entscheidend, das erste Auftreten anodischer Transienten in Abhängigkeit vom angelegten Potential zu bestimm-

men und nicht den Beginn des anodischen Gesamtphotostroms. Nur über partielle Photoströme ist U_{F1} aus I/U-Messungen bestimmbar, da bei Messungen der Gesamtphotoströme ein anodischer Photostrom von einem kathodischen Strom überlagert werden kann. Anodische Transienten zeigen dagegen eine beginnende Oxidationsreaktion an, die nur bei entsprechender Bandverbiegung ($E_C > E_{CS}$; E_C : Energie des Leitungsbandes; E_{CS} : Energie des Leitungsbandes an der Oberfläche) stattfinden kann. Solange die Bandverbiegung des Halbleiters gering ist (beeinflusst durch Polarisierung) können anodische Photoströme durch gleichzeitige Rückreaktion überkompensiert werden. Erst wenn der Potentialgradient zwischen der Oberfläche und dem Innern des Halbleiters so groß ist, daß eine Ansammlung und Reaktion von Defektelektroden über das Valenzband stärker ist als eine Reaktion der Elektronen über das Leitungsband, fließt ein anodischer Gesamtphotostrom. Dementsprechend kann zwischen dem ersten Auftreten anodischer Phototransienten (bei $U=U_{F1}$; U_{F1} : Flachbandpotential) und dem Beginn des anodischen Gesamtphotostroms (bei $U=U_{ph}$; U_{ph} : Photopotential) eine erhebliche Differenz bestehen.

Die aus dem Beginn des anodischen und kathodischen Dunkelstroms ermittelte Zersetzungsspannung von H_2O an TiO_2 lag bei 1,24 V und war damit geringer als der an Platinelektroden ermittelte Wert (1,54 V). Die an einer Platinelektrode vorliegende Aktivierungsüberspannung für die O_2 -Entwicklung war bei TiO_2 nicht zu beobachten. Die gemessenen Potentiale entsprachen (im System H_2O/N_2) weitgehend den thermodynamischen Werten.

Ein Wechsel von N_2 - zu O_2 -Atmosphäre unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen beeinflusst das Verhalten einer TiO_2 -Elektrode erheblich. In H_2O werden die anodischen Photoströme höher, die Photopotentiale verschieben sich um ca. +645 mV und damit werden - bei annähernd gleichen Dunkelpotentialen - die Photospannungen geringer. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Stromerhöhung durch O_2 konnte nicht gefunden werden.

Der Beginn des kathodischen und anodischen Dunkelstroms lag bei Potentialen, die man der Reduktion von O_2 zu H_2O_2 und der Oxidation von OH^- zu O_2 zuordnen kann. Auffallend war das Auftreten kathodischer Photoströme bei $pH > 7$ unter O_2 in H_2O . Im Zusammenhang mit dem Beginn des kathodischen Dunkelstroms (wenn $E_f < E_{CS}$; E_f : Fermi-Niveau; E_{CS} : Energie des Leitungsbandes an der Oberfläche), den geringen Photospannungen und den kathodischen Photoeffekten, liegt die Vermutung nahe, daß durch O_2 das Flachbandpotential von TiO_2 verschoben wird. Wenn durch die stattfindende O_2 -Reduktion (Bildung von H_2O_2 , O_2^- u.a.) lediglich die Leitungsbandelektronen abgefangen würden, wären damit zwar die niedrigen Photospannungen zu erklären, nicht aber die kathodischen Dunkel- und Photoströme.

Die pH-Abhängigkeit der gemessenen Potentiale entsprach unter O_2 nicht dem Wert, der sich bei einer alleinigen Beeinflussung der Helmholtzschicht ergeben

müßte. Dies unterstreicht die Vermutung, daß durch O_2 zusätzlich die Raumladungszone des TiO_2 verändert wird, was eine Verschiebung der Bandkanten bewirken kann.

In den meisten Elektrolytsystemen führt O_2 zur Verkleinerung der Photospannung. Sauerstoff kann aber auch die Reoxidation photochemisch reduzierter Spezies bewirken und so in den Reaktionsablauf eingreifen. Die außerdem durch O_2 -Reduktion gebildeten O_2^- -Ionen können ebenfalls die Reaktionsmechanismen entscheidend beeinflussen.

Bei den Untersuchungen in verschiedenen Elektrolytsystemen kann man den Einfluß der Elektrolyte in mehrere Gruppen einteilen.

1. Erhöhung des anodischen Photostroms

Zu dieser Gruppe gehören $HOAc/OAc^-$, $ClCH_2COOH$ und Cu^{2+} -Salze unter N_2 - und O_2 -Atmosphäre.

Bei Versuchen mit $HOAc/OAc^-$ und $ClCH_2COOH$ läuft am TiO_2 die "Photo-Kolbe-Reaktion" ab. CH_3COO^- und $ClCH_2COO^-$ werden im Austausch gegen basische OH-Gruppen am TiO_2 adsorbiert und durch Defektelektroden des Halbleiters unter CO_2 -Abspaltung oxidiert. Demnach führt die Adsorption zu leichter oxidierbaren Spezies auf der TiO_2 -Oberfläche. Damit ist die Trennung der e^-/h^+ -Paare besser als in H_2O und somit auch der anodische Photostrom.

Die pH-Abhängigkeit der Potentiale und Dunkelströme lag bei Versuchen mit Carbonsäuren im erwarteten Bereich. Die Potentiale entsprachen den bei Messungen in H_2O gefundenen Werten unter Berücksichtigung der pH-Werte. O_2 hatte wie im System H_2O eine positive Verschiebung der Photo- und Flachbandpotentiale zur Folge.

Die Stromerhöhung durch Cu^{2+} -Salze dürfte mit der Cu^0 -Abscheidung an der Platinelektrode zusammenhängen. Außerdem reagiert Cu^{2+} bei offenem Stromkreis anscheinend leichter am TiO_2 als O_2 , was sich an der kaum vorhandenen Änderung der Photospannungen in $CuSO_4$ -Lösungen bei Wechsel von N_2 - zu O_2 -Atmosphäre zeigt.

O_2 kann auch abgeschiedenes Cu^0 (am TiO_2 bei offenem Stromkreis) reoxidieren und so in den Reaktionsmechanismus eingreifen. Die Photo- und Flachbandpotentiale lagen in Cu^{2+} -Lösungen bei positiveren Potentialen als in H_2O .

Die Kombination von $ClCH_2COOH$ mit Cu^{2+} -Ionen führte zu sehr stabilen und hohen anodischen Photoströmen ($\sim 300 \mu A$), was mit einer guten Ladungstrennung zusammenhängen dürfte (zu Versuchen mit $ClCH_2COOH$ und Cl_3CCOOH s. Kap. 16.7., S. 240 : Zusammenfassung der Suspensionsversuche).

Die Stromerhöhung durch O_2 oder durch CO_3^{2-} -Ionen, die ebenfalls beobachtet wurde, konnte nicht erklärt werden.

2. Verkleinerung des anodischen Photostroms

Diese Gruppe kann man in zwei Untergruppen einteilen:

2a. Ionen, die am TiO_2 adsorbiert werden (Austausch gegen basische OH-Gruppen) und die nicht photochemisch reagieren.

Durch Adsorption wird die Konzentration der für den anodischen Photostrom entscheidenden OH^- -Gruppen geringer, ohne daß eine Ersatzreaktion stattfinden kann (keine Reduktion adsorbierter Spezies oder bessere Oxidation wie bei 1.) Zu dieser Gruppe gehören Phosphate, Nitrate und unter Umständen auch H_2O_2 , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ und NO_2^- (in Abhängigkeit vom Polarisationsbereich und vom pH-Wert).

Messungen in CO_3^{2-} , H_2O_2 und NO_2^- Lösungen stellen einen Übergang zur nächsten Gruppe dar. In Potentialbereichen, bei denen keine Reduktion dieser Ionen stattfinden kann, senken sie den anodischen Photostrom durch Blockierung der Oberfläche.

2b. Ionen, die am TiO_2 adsorbiert werden und reduziert werden können

Hierhin gehören die Systeme: H_2O_2 , CO_3^{2-} , I^- unter N_2 und I_3^- unter N_2 (eventuell auch Cl_3CCOOH , s. Kap. 16.7.)

Die Reduktion dieser Spezies zeigte sich am Auftreten starker kathodischer Transienten zu Belichtungsbeginn. Nach Abreaktion der adsorbierten Spezies floß ein partieller anodischer Photostrom. Im Falle von H_2O_2 , CO_3^{2-} und I_3^- lagen reduzierbare Spezies von Anfang an vor, während bei I^- -Lösungen unter N_2 wahrscheinlich durch teilweise I^- -Oxidation am TiO_2 erst reduzierbare Spezies gebildet wurden. Eine I_3^- -Bildung konnte allerdings nicht nachgewiesen werden.

Bei den in dieser Gruppe angeführten Elektrolyten wurden bei offenem Stromkreis kleinere negative Photospannungen gemessen als in H_2O . Der Beginn des partiellen anodischen Photostroms war zu positiveren Potentialen verschoben, was eine Änderung des Flachbandpotentials bedeutete.

Bei Messungen in H_2O_2 war mit Verschiebung des pH-Wertes in den basischen Bereich ein kathodischer Gesamtphotostrom vorhanden. Ein partieller anodischer Photostrom konnte nur noch in einem kleinen Polarisationsbereich festgestellt werden. Somit gehört H_2O_2 in Abhängigkeit vom pH-Wert auch in die nächste Gruppe.

3. Umkehrung der Stromrichtung (kathodische Photoströme)

Diese Gruppe muß wieder in zwei Untergruppen unterteilt werden:

3a. Auftreten kathodischer Photoströme in einem bestimmten Potentialbereich und geringe negative Photospannungen

Hierzu gehören H_2O_2 bei pH 13 unter N_2 und H_2O bei pH > 7 unter O_2 .

Bei offenem Stromkreis wurde das Fermi-Niveau des Halbleiters zu negativeren Potentialen verschoben. Bei geschlossenem Stromkreis flossen in Abhängigkeit

von der Polarisation anodische (bei $U > U_{ph}$; U_{ph} : Photopotential) und kathodische (bei $U < U_{ph}$) Photoströme. Die Flachbandpotentiale waren stark zu positiveren Potentialen verschoben. Der kathodische Stromfluß über das Leitungsband hängt wahrscheinlich mit reduzierbaren Oberflächenzuständen zusammen. Außerdem dürfte sich in diesen Systemen der Abstand μ zwischen dem Fermi-Niveau (E_f) und dem Leitungsband (E_c) vergrößert haben. Es existierte ein größerer Potentialbereich in dem keine kathodischen Dunkelströme ($E_f > E_{cs}$) wohl aber kathodische Photoströme auftraten ($E_{cs} > E_c$).

3b. Auftreten kathodischer Photoströme über den gesamten Potentialbereich und positive Photospannungen

Diese Änderung vom n- zum p-Verhalten des TiO_2 trat bei Verwendung folgender Elektrolyte auf: I^- und O_2 , I_3^- unter O_2 und NO_2^- (bei $pH \leq 8$) unter N_2 und O_2 . Positive Photospannungen wurden außerdem bei der photochemischen Ag^+ -Reduktion an TiO_2 festgestellt.

Die stattfindende Absenkung des Fermi-Niveaus bei Belichtung kann nur mit Reduktionsreaktionen am Halbleiter erklärt werden. Diese Reduktion kann wiederum nur auftreten, wenn die Oberfläche des TiO_2 p-Charakter aufweist ($E_c < E_{cs}$). An Hand der gemessenen Ströme und Potentiale konnte diese Umkehrung nur durch Verschiebung der Bandkanten durch gebildete Oberflächenzustände erklärt werden (parallele Vergrößerung des Abstandes μ).

Bei Verwendung von I^- -Lösungen fand unter O_2 eine starke I_3^- -Entwicklung an der Platin-Gegenelektrode statt und es floß ein kathodischer Photostrom von ca. +300 μA . Gebildetes I_3^- und O_2 wurden wahrscheinlich am TiO_2 reduziert. Sauerstoff könnte dabei als Elektronenüberträger wirken.

Bei NO_2^- -Lösungen lag (von den Potentialen her gesehen) wahrscheinlich eine Reduktion zu N_2O vor.

Schließlich war noch eine 4. Gruppe festzustellen:

4. Aufhebung des photochemischen Verhaltens von TiO_2 (Übergang zu metallischem Verhalten)

Bei Verwendung von hohen H_2O_2 - oder I_3^- -Konzentrationen waren keine photochemischen Effekte der TiO_2 -Elektrode zu beobachten. Ebenso verhielt sich TiO_2 unter H_2 -Atmosphäre metallisch. Zwischen den Systemen H_2O_2 oder I_3^- und den Messungen unter H_2 bestand aber ein wesentlicher Unterschied.

Durch H_2 wurde das Fermi-Niveau des Halbleiters im Dunkeln zu negativeren Potentialen verschoben und erreichte das in H_2O unter N_2 gemessenen Photopotential. Damit wurde die Oberflächenbarriere zwischen Halbleiter und Elektrolyt abgebaut und ein ungehinderter Elektronenfluß in beide Richtungen ermöglicht. Die Anhebung des Fermi-Niveaus beruhte wahrscheinlich auf einer Elek-

troneninjektion in den Halbleiter bei Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} durch H_2 . Es fand keine Verschiebung der Bandkanten statt.

Bei H_2O_2 und I_3^- (hohe Konzentrationen) lagen dagegen die Gleichgewichts-Dunkelpotentiale bei wesentlich positiveren Potentialen als das normale Flachbandpotential. Das metallische Verhalten konnte ohne eine Bandkantenverschiebung nicht erklärt werden. Es lag ein ungehinderter Elektronenfluß in beide Richtungen bei Potentialen vor, bei denen unter Annahme einer unveränderten Bandkantenlage eine hohe Oberflächenbarriere für den Elektronenfluß vom Halbleiter zum Elektrolyten vorliegen sollte. Ein solcher Elektronenfluß ist aber bei einer n-Bandverbiegung nicht möglich.

TiO_2 kann also unter bestimmten Voraussetzungen (abhängig vom Elektrolyten, vom pH-Wert und von der Polarisierung der Elektrode) nicht nur als n-Halbleiter sondern auch als p-Halbleiter wirken. Die hier versuchte Erklärung, die auf einer Bandkantenverschiebung des TiO_2 durch spezifisch adsorbierte Ionen (die Elektronenakzeptorcharakter besitzen und Oberflächenzustände bilden) beruht, ist lediglich eine Hypothese. Eine andere Erklärungsmöglichkeit konnte aber trotz intensivem Nachdenken und im Zusammenhang mit den vorhandenen Meßergebnissen nicht gefunden werden. Ein Elektronenfluß über Oberflächenzustände bei n-Bandverbiegung, der oft in der Literatur als Grund für reduktives Verhalten von TiO_2 angegeben wird, widersprach vor allem den Messungen der Dunkelstromkurven. Außerdem erschien das Modell, das von einem Tunneln der Elektronen aus dem Leitungsband zu Oberflächenzuständen bei n-Bandverbiegung ausgeht, etwas unwahrscheinlich. Schließlich werden ja gerade bei n-Verbiegung die Elektronen durch den Potentialgradienten ins Innere des Halbleiters transportiert und haben eigentlich keinen Grund, sich in den oberflächennahen Schichten aufzuhalten, da sie dort auf einem viel ungünstigeren Energieniveau liegen. Natürlich ist bei sehr starken Bandverbiegungen ein Tunneln der Elektronen durch eine dünne Randschicht denkbar. Die beobachteten kathodischen Photostrome traten aber bereits (unter der Annahme konstanter Bandkanten) bei geringen Bandverbiegungen auf.

Schließlich sei noch auf die Adsorptionsversuche und die an TiO_2 -Suspensionen durchgeführten photochemischen Experimente hingewiesen.

Die Adsorptionsversuche standen in direktem Zusammenhang mit den photochemischen Untersuchungen. Es sollte lediglich festgestellt werden, ob und inwieweit photochemisch reagierende Spezies adsorbiert werden und so eine bessere Möglichkeit zur Reaktion haben.

Unter anderem wurde die Photoreduktion von Ag^+ in Abhängigkeit vom pH-Wert

und von der Atmosphäre (O_2 oder N_2) untersucht. Die Silberreduktion verlief unter N_2 nicht nur schneller, die abgeschiedene Silbermenge war auch größer, was an der Reoxidation von abgeschiedenem Ag^0 durch Sauerstoff lag (eventuell auch Konkurrenz zwischen der Ag^+ - und O_2 -Reduktion am TiO_2).

Die Ergebnisse der Photolyse von $ClCH_2COOH$ und Cl_3CCOOH an TiO_2 -Suspensionen sind in einem getrennten Kapitel (16.7., S. 240) zusammengefaßt.

Zum Schluß sei noch ein persönliches Wort zu dem Sinn von photochemischen Untersuchungen an TiO_2 -Elektroden gesagt. Die hier vorliegende Arbeit weist auf die Möglichkeit der Energiegewinnung aus Lichtenergie hin. Im bestehenden Stadium sind aber die Arbeiten an TiO_2 -Elektroden oder Suspensionen, die vor allem unter dem Gesichtspunkt der H_2O -Photolyse betrieben werden, lediglich von akademischem Interesse und besitzen keine wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeit. Es ist aber nicht auszuschließen, daß eine auf dem Prinzip von Halbleiterelektroden beruhende Energiegewinnung eines Tages ihren Beitrag zur Lösung herrschender Probleme beitragen wird. Die Motivation sich mit den grundlegenden Prozessen, die in Solarzellen ablaufen, zu befassen, entstammte unter anderem dieser Überlegung.

Außerdem besteht die Möglichkeit mit Hilfe von TiO_2 -Elektroden Reaktionsmechanismen aufzuklären, da man stattfindene Oxidations- oder Reduktionsreaktionen an Hand von Stromrichtungen und Photospannungsmessungen erkennen kann. Dem Auftreten von Phototransienten kommt in diesem Zusammenhang eine große Bedeutung zu. Eine Analyse dieser Transienten eröffnet die Möglichkeit, schnell ablaufende und von anderen Reaktionen überlagerte Reaktionen am TiO_2 zu beobachten, was bei Suspensionsversuchen nicht möglich ist. Untersuchungen an TiO_2 -Elektroden stellen damit eine sinnvolle Ergänzung zu anderen photochemischen Untersuchungsmethoden dar.

Literaturverzeichnis

- (1) A. Heller, Science **223**, 1141 (1984)
- (2) K. Hauffe, Chem. Ztg. **107**, 190 (1983)
- (3) M. Matsumura, M. Hitamoto, H. Tsubomura, J. Electrochem. Soc. **130**, 326 (1983)
- (4) G. Bin-Dare, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hammett, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **79**, 1199 (1983)
- (5) Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura, J. Phys. Chem. **87**, 2402 (1983)
- (6) G. Cooper, J.A. Turner, A.J. Nozik, J. Electrochem. Soc. **129**, 179 (1982)
- (7) T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, J. Electrochem. Soc. **124**, 179 (1981)
- (8) E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, J. Amer. Chem. Soc. **103**, 6324 (1981)
- (9) B. Parkinson et al., Electrochim. Acta **25**, 521 (1980)
- (10) R.H. Wilson, J. Electrochem. Soc. **127**, 228 (1980)
- (11) J.M. Kowalski, K.H. Johnson, H.L. Tuller, J. Electrochem. Soc. **127**, 1969 (1980)
- (12) A. Fujishima, T. Inoue, K. Honda, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 5582 (1979)
- (13) A.J. Bard, J. Photochem. **10**, 59 (1979)
- (14) T. Sakata, T. Kawai, K. Tanemura, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 486 (1979)
- (15) R. Memming, J. Electrochem. Soc. **125**, 117 (1978)
- (16) H.P. Maruska, A.K. Gosh, Solar Energy **20**, 443 (1978)
- (17) H. Muraki, T. Saji, M. Fujishira, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem. **161**, 319 (1984)
- (18) R.W. Matthews, J. Chem. Soc. Faraday I **80**, 457 (1984)
- (19) K. Chandrasekaran, J.K. Thomas, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **80**, 1163 (1984)
- (20) J. Kiwi, M. Grätzel, J. Phys. Chem. **88**, 1302 (1984)
- (21) G. Hodes, M. Grätzel, Nouv. J. Chim. **8**, 509 (1984)
- (22) A.J. Bard, J. Amer. Chem. Soc. **103**, 3456 (1981)
- (23) S. Sato, J.M. White, J. Phys. Chem. **85**, 592 (1981)
- (24) T. Sakata, K. Hashimoto, T. Kawai, J. Phys. Chem. **88**, 5214 (1984)
- (25) D.N. Belton, Y.-M. Sun, J.M. White, J. Phys. Chem. **88**, 5172 (1984)
- (26) J. Disdier, J.M. Herrmann, P. Pichat, J. Chem. Soc. Faraday I **79**, 651 (1983)
- (27) G.A. Hope, A.J. Bard, J. Phys. Chem. **87**, 1979 (1983)
- (28) S.I. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwarra, T. Kagiya, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **79**, 2685 (1983)

- (29) D.E. Aspnes, A. Heller, J. Phys. Chem. **87**, 4919 (1983)
- (30) M. Koudelka, J. Sanchez, J. Augustynski, J. Phys. Chem. **86**, 4277 (1982)
- (31) D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, J. Amer. Chem. Soc. **103**, 4685 (1981)
- (32) H. Yoneyama, N. Nishimura, H. Tamura, J. Phys. Chem. **85**, 268 (1981)
- (33) M. Matsumura, H. Hiramoto, T. Iehara, H. Tsubomura, J. Phys. Chem. **88**, 248 (1984)
- (34) J.H. Kennedy, M. Andermann, J. Electrochem. Soc. **130**, 848 (1983)
- (35) H.P. Boehm, Angew. Chem. **78**, 617 (1966)
- (36) H.P. Boehm, M. Herrmann, Z. anorg. allgem. Chem. **352**, 156 (1967)
- (37) R. Flaig-Baumann, M. Herrmann, H.P. Boehm, Z. anorg. allgem. Chem. **372**, 296 (1970)
- (38) H.P. Boehm, Kolloid-Z., Z. Polym. **227**, 17 (1968)
- (39) M. Herrmann, Dissertation, Univ. Heidelberg (1965)
- (40) R. Jenne-Baumann, Dissertation, Univ. Heidelberg (1968)
- (41) U. Kaluza, Dissertation, Univ. Heidelberg (1970)
- (42) P. Färniss, Dissertation, Univ. Heidelberg (1970)
- (43) J.T. Smith, Nature (London) **201**, 67 (1964)
- (44) D.G. Parfitt, J. Ramsbotham, C.H. Rochester, Trans. Faraday. Soc. **67**, 841 (1971)
- (45) D.J.C. Yates, J. Phys. Chem. **65**, 746 (1961)
- (46) A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov, J. Mol. Structure **19**, 579 (1973)
- (47) K.E. Lewis, G.D. Parfitt, Trans. Faraday Soc. **62**, 204 (1966)
- (48) M. Primet, P. Pichat, M.V. Mathieu, C. R. Acad. Sci. Ser. B **267**, 799 (1968)
- (49) K. Rajeshwar, M. Kaneko, A. Yamada, R.N. Noufi, J. Phys. Chem. **89**, 806 (1985)
- (50) R. Müller, Dissertation, Univ. München (1983)
- (51) D. Dünwald, Dissertation, Univ. München (1982)
- (52) R.S. Davidson, R.R. Meek, R.M. Slater, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **75**, 2507 (1979)
- (53) K.-H. Stadler, Dissertation, Univ. München (1982)
- (54) J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pellizetti, M. Visca, M. Grätzel, Angew. Chem. **92**, 663 (1980)
- (55) M.V. Rao, V.R. Pal Verneker, J. DuBow, J. Phys. Chem. **84**, 1987 (1980)
- (56) G. Munuera, A.R. Gonzalez-Elipse, J. Soria, Sanz, J. Chem Soc. Faraday Trans. I **76**, 1535 (1980)
- (57) P. Chlechet, C. Martelet, J.R. Martin, R. Olier, Electrochim. Acta **24**, 457 (1979)

- (58) K. Osteried, persönliche Mitteilung
- (59) H.R. Sprünken, R. Schuhmacher, R.N. Schindler, *Disc. Faraday Soc.* **70**, 55, (1981)
- (60) P. Salvador, C. Gutiérrez, *Surface Science* **124**, 398 (1983)
- (61) J.F. Juliao, F. Decker, R. Brenzikofer, M. Abramovich, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2067 (1980)
- (62) B. Bäss, Dissertation, Univ. München (1978)
- (63) A.H. Broonsta, C.A.H.A. Mutsaeres, *J. Phys. Chem.* **79**, 1940 (1975)
- (64) B. Amberg, Diplomarbeit, Univ. München (1980)
- (65) A.H.A. Tinnemans, T.P.M. Koster, D.H.M.W. Thewissen, C.W. de Kreuk, A. Mackor, *J. Electroanal. Chem.* **145**, 449 (1983)
- (66) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* **277**, 637 (1979)
- (67) A. Monnier, J. Augustynski, C. Stalder, *J. Electroanal. Chem.* **112**, 383 (1980)
- (68) K. Chandrasekaran, J.K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **99**, 7 (1983)
- (69) M. Koudelka, A. Monnier, J. Augustynski, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 745 (1984)
- (70) B. Kräutler, A.J. Bard, *Nouv. J. Chim.* **3**, 31 (1979)
- (71) H. Reiche, W.W. Dunn, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **83**, 2248 (1979)
- (72) M.D. Ward, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **86**, 3599 (1982)
- (73) M.C.R. Symons, *J. Phys. Chem.* **87**, 1833 (1983)
- (74) B. Kräutler, A.J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 2239 (1978)
- (75) B. Kräutler, A.J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 5985 (1978)
- (76) B. Kräutler, C.D. Jäger, A.J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 4903 (1978)
- (77) H. Yoneyama, Y. Takao, H. Tamura, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **87**, 1417 (1983)
- (78) A.J. Bard, B. Kräutler, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 7729 (1977)
- (79) F. Chojnowski, P. Chlechet, J.R. Martin, J.M. Herrmann, P. Pichat, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 555 (1981)
- (80) J. Steinle, Dissertation, Univ. München (1974)
- (81) H.P. Boehm, *Disc. Faraday Soc.*, *Surf. Chem. of Oxides* **52**, 264 (1971)
- (82) H. Yoneyama, H. Shiota, H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 1308 (1981)
- (83) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura, *Surface Science* **92**, 400 (1980)
- (84) E.C. Dutoit, F. Cardon, F. Vanden Kerchove, W.P. Gomes, *J. Appl. Electrochem.* **8**, 247 (1978)
- (85) J.C. Conesa, J. Soria, *J. Phys. Chem.* **86**, 1392 (1982)
- (86) T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *Electroanal. Chem.* **122**, 133 (1981)

- (87) K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima, R.M. de la Rue, J. Electrochem. Soc. **131**, 2086 (1984)
- (88) S.-E. Lindquist, B. Finnström, L. Tegnér, J. Electrochem. Soc. **130**, 351 (1983)
- (89) Y. Takahashi, K. Tsuda, K. Sugiyama, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **77**, 1051 (1981)
- (90) Y.L. Kogan, A.M. Vakulenko, Solar Energy Mat. **3**, 357 (1980)
- (91) W.W. Dunn, Y. Aikawa, A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. **128**, 222 (1981)
- (92) H. Hada, Y. Yonezawa, M. Ishino, H. Tanemura, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **78**, 2677 (1982)
- (93) H. Hada, Y. Yonezawa, M. Saikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 2010 (1982)
- (94) A.R. González-Elípe, J. Soria, G. Munuera, J. Catal. **76**, 254 (1982)
- (95) P.D. Fleischauer, H.K. Alankan, J.R. Shepard, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 283 (1972)
- (96) M.S. Whrighton, P.t. Wolczanski, A.B. Ellis, J. Solid State Chem. **22**, 17 (1977)
- (97) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 666 (1982)
- (98) M. Kamel, R. Wizinger, Hel. Chim. Acta **43**, 594 (1960)
- (99) M. Neumann-Spallart, N. Getoff, Radiat. Phys. Chem. **13**, 101 (1979)
- (100) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, J. Electroanal. Chem. **126**, 277 (1981)
- (101) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Nature **293**, 206 (1981)
- (102) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Chem. Lett. 1053 (1981)
- (103) P. Salvador, C. Gutiérrez, J. Electroanal. Chem. **160**, 117 (1984)
- (104) L.N. Peter, J. Li, R. Peat, J. Electroanal. Chem. **165**, 29 (1984)
- (105) J. Vandermolen, W.P. Gomes, F. Cardon, J Electrochem. Soc. **127**, 324 (1980)
- (106) R.H. Wilson, J. Electrochem. Soc. **127**, 1003 (1980)
- (107) P. Salvador, J. Phys. Chem. **89**, 3863 (1985)
- (108) H.-R. Sprünken, R. Schuhmacher, R.N. Schindler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 1040 (1980)
- (109) C.H. Haman, W. Vielstich, Elektrochemie II, Weinheim: Verlag Chemie (1981)
- (110) V. Balzani, V. Carassiti, Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press INC (London), (1970)
- (111) D.C. Nonhebel, J.C. Walton, Free Radical Chemistry, University Press, Cambridge, U.K. (1974)
- (112) J.K. Kochi, Free Radicals, Vol. 1, J. Wiley, New York (1973)

Lebenslauf

Name: Beate AMBERG
Geburtsdatum: 18.08.1955 in Köln
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig
Eltern: Georg Amberg, Dipl.-Volkswirt, und Marieanne Amberg,
geb. Daniel

Schulbildung:

1962 - 1966 evangelische Volksschule Köln-Brück
1966 - 1974 Kaiserin-Theophanu Schule Köln-Kalk
Juni 1974 Reifeprüfung

Hochschulbildung:

1974 - 1977 Studium der Chemie an der Albertus-Magnus Universität Köln
Juni 1977 Diplom-Vorprüfung
1977 - 1979 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität
München
Oktober 1979 Diplom-Hauptprüfung
1980 Diplomarbeit bei Prof. Dr. H.-P. Boehm
Januar 1980 - Februar 1981 studentische Hilfskraft
1981 - 1985 Doktorarbeit bei Prof. Dr. H.-P. Boehm
März 1981 - August 1981 teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft
September 1981 - Februar 1985 vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft

